



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



IVANICE FERREIRA DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO,
FONTE E RISCO ECOLÓGICO DE CONTAMINANTES
INORGÂNICOS E ORGÂNICOS EM MATRIZES
AMBIENTAIS DO RIO CAPIVARA, CAMAÇARI-BAHIA**

Salvador
2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



IVANICE FERREIRA DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO,
FONTE E RISCO ECOLÓGICO DE CONTAMINANTES
INORGÂNICOS E ORGÂNICOS EM MATRIZES
AMBIENTAIS DO RIO CAPIVARA, CAMAÇARI-BAHIA**

Tese de Doutorado apresentada ao colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Química, área de concentração: Química analítica.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador
2017

dos Santos, Ivanice Ferreira
Avaliação da distribuição, fontes e risco de contaminantes
inorgânicos e orgânicos em amostras ambientais do rio Capivara,
Camaçari - Bahia / Ivanice Ferreira dos Santos. -- Salvador,
2017.

126 f. : il

Orientador: Sergio Luis Costa Ferreira.
Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2017.

1. sedimentos. 2. água. 3. rio Capivara. 4. metais. 5. HPA.
I. Ferreira, Sergio Luis Costa. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

IVANICE FERREIRA DOS SANTOS

“Avaliação da distribuição, fonte e risco ecológico de contaminantes orgânicos e inorgânicos em matrizes ambientais do rio Capivara, Camaçari - Bahia.”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio Luis Costa Ferreira

Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

Doutorado em Geologia, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof.ª Dr.ª Vânia Palmeira Campos

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Víctor Cerdà Martín

Doutorado em Química, Universitat de Barcelona (UB)
Universitat de les Illes Balears

Salvador, 09 de outubro de 2017.

A Deus, por me abençoar, proteger e guiar meus caminhos sempre
Aos meus pais, batalhadores,
amorosos e presentes em todos os momentos... Obrigada Iraci e João!
Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Professor Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira, a quem sempre admirei como profissional, e hoje, admiro ainda mais pelo caráter, carinho e preocupação com que trata seus alunos. Agradeço pela confiança! E por ser mais do que uma referência científica e sim um verdadeiro amigo de seus orientandos.

Ao CSIC - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, em Barcelona, onde parte deste trabalho foi realizado, em especial ao prof. Dr. Josep Bayona, meu tutor. E aos companheiros do IDAEA-CSIC, Dra. Carmém Dominguez, Ana, José Maria e Lorena que tornaram minha estadia mais harmoniosa. Muchas Gracias!

À Professora Dra. Ana Maria Pinto dos Santos, por estar sempre de portas abertas para me receber para sanar qualquer dúvida. E também a professora Dra. Neyla que também esteve sempre presente.

Aos companheiros do GRPQQ: Dra. Débora Correia, Dra. Adriana Caires, Augusto César, Vitor Santos e Mauro pela amizade e pelos excelentes momentos de descontração. E aos demais colegas: Emmanuele, Danilo, Jucelino, Cheylane, Shirley, Laiana, Caio, Levi, Raineldes, Gisseli, Luise e Gabriele. Em especial, a Dr. Mário Marques que, me ajudou em todas as coletas realizadas, sempre com um sorriso no rosto e muito prestativo. Obrigada amigo!

As minhas companheiras e trio preferido para viagens e encontros científicos Liz, Fernanda e Geisa Brito. Aos companheiros de almoço, Luana, Gabriel, Giovanni e Jorginho pelos bons momentos e risadas.

Ao meu amigo de todas as horas prof. Dr. Uenderson Araújo, que esteve ao meu lado desde o mestrado, em momentos de dificuldade e de grandes alegrias, seja na Espanha, Argentina ou Brasil. E as minhas amigas de sempre e companheiras desde a graduação Alessandra, Juliana, Paulinha e Roberta. Sou grata a Deus por tê-los na minha vida. Amo vocês!

A minha família pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida, em especial aos meus pais João e Iraci, pelo carinho e amor incondicional. E as minhas irmãs Jô e Nice, amigas presentes em todos os momentos da minha vida. Amo muito vocês!

Ao CNPq pelo auxílio financeiro que me foi concedido e ao CSIC pela excelente oportunidade de aprendizado.

Aos funcionários do Instituto de Química, e do Programa de Pós-graduação em Química, Michael, Luciana, Cristiane e Dona Margarida. E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e que por um lapso não foram aqui citados.

E a Universidade Federal da Bahia, que considero como uma extensão da minha casa após tantos anos de estudos, desde a graduação. Anos regados por belas conquistas e realizações.

ABSTRACT

In this work, analytical strategies for determining and quantification of organic (PHA) and inorganic (metals and metalloids) contaminants were employed in different environmental arrays of the Capivara river, located in Camaçari. Also, the assessment of the distribution, sources and the ecotoxicological risks of contaminants were carried. In surface water samples were determined the elements: Ba, Cu, Fe, Pb, Ni, V, Sb and As employing the ICP-MS. In the sediment samples were identified and quantified of 18 inorganic compounds (Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Cs, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, U, V e Zn) employing the ICP-MS and ICP-OES and 23 organic compounds, the considered priority by the US EPA and 7 alkylated compounds such as methyl-naphthalene, dimethyl-naphthalene, methyl and dimethyl phenanthrene, methyl pyrene, benzo (e) pyrene and perylene employing GC-MS. The possible origin of metals and metalloid was estimated through the enrichment factor (EF) and geochemical index (Igeo) while organic contaminants estimated through the study of molecular reason. The first were stemming from natural processes such as rock weathering and soil erosion, and the second mostly originating in pyrolytics processes, such as the combustion of biomass and refined petroleum products. The SVA/MES methodology enabled the evaluation of the bioavailability of metals Cd, Cu, Ni, Pb and Zn that indicated a low potential of adverse effects. The eco-toxicological risks have been examined by the international and national environmental quality guidelines through the resolutions n° 357/2005 and 454/2012 of the CONAMA and US EPA. All analyzed compounds were below of the threshold, denoting a low risk to local biota. No evidence of contamination were found in the water and sediment samples of the Capybara River.

Keywords: metals, PAH, sediments, freshwater, PCA, Capivara river, Camaçari.

RESUMO

Neste trabalho foram empregadas estratégias analíticas para a determinação e quantificação de contaminantes orgânicos (HPA) e inorgânicos (metais e metaloides) em diferentes matrizes ambientais do rio Capivara, localizado no município de Camaçari. Também foi realizada a avaliação da distribuição, fontes e dos riscos ecotoxicológicos associados a cada contaminante nas matrizes, água e sedimentos. Nas amostras de águas superficiais foram determinados os elementos Ba, Cu, Fe, Pb, Ni, V, Sb e As empregando ICP-MS. Nas amostras de sedimento foram identificados e quantificados de 18 contaminantes inorgânicos Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Cs, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, U, V e Zn empregando ICP-MS e ICP OES e 23 contaminantes orgânicos, 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela US EPA e 7 compostos alquilados (metil-naftaleno, dimetil-naftaleno, metil e dimetil-fenantreno, metil-pireno, benzo(e)pireno e perileno) empregando CG-MS. As possíveis origens dos metais e metaloides foram estimadas através do fator de enriquecimento (FE) e índice geoquímico (Igeo), enquanto que a origem dos contaminantes orgânicos foi estimada através do estudo da razão molecular. Os primeiros foram decorrentes de processos naturais como o intemperismo de rochas e a erosão do solo, e os contaminantes orgânicos foram consideradas majoritariamente originários de processos pirolíticos, como a combustão de biomassa e produtos refinados de petróleo. A metodologia SVA/MES possibilitou a avaliação da biodisponibilidade dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn que indicaram um baixo potencial de efeitos adversos. Os riscos ecotoxicológicos foram examinados pelas diretrizes de qualidade ambiental nacional através das resoluções nº 357/2005 e 454/2012 do CONAMA e internacional através da US EPA. Todos os compostos analisados estavam abaixo do limite máximo estabelecido denotando um risco baixo à biota local. Não foram detectadas evidências de contaminação pelos compostos analisados nas amostras de água e sedimento do rio Capivara.

Palavras-chave: água, sedimentos, metais, HPA, PCA, rio Capivara, Camaçari.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1 - Formas minerais do arsênio no ambiente..... | 20 |
| Figura 2 - Rio Capivara, Camaçari-Bahia..... | 35 |
| Figura 3 - Descrição dos pontos de amostragem das águas superficiais do rio Capivara..... | 43 |
| Figura 4 - Gráfico de pesos PC1 x PC2 para as 14 variáveis estudadas nas amostras de águas superficiais. | 56 |
| Figura 5 - Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 48 amostras de águas superficiais do rio Capivara referente aos períodos chuvoso (R) e seco (V). | 56 |
| Figura 6 - Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 48 amostras de águas superficiais do rio Capivara referente aos períodos chuvoso (R) e seco (V). | 58 |
| Figura 7 - Esquema experimental da metodologia SVA-MES ⁷⁰ | 71 |
| Figura 8 - Aparato experimental utilizado para extração SVA-MÊS [SILVA JÚNIOR, 2014]. | 71 |
| Figura 9 - Avaliação da biodisponibilidades dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos do rio Capivara, conforme a relação $\Sigma[\text{MÊS}]-[\text{SVA}]/f_{\text{co}}$ | 76 |
| Figura 10 - Gráfico de pesos PC1 x PC2 das variáveis metais, SVA e CO. | 77 |
| Figura 11 - Fator de Enriquecimento dos metais (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) em sedimentos do rio Capivara. | 79 |
| Figura 12 - Fator de Enriquecimento dos metais (Ba, Co, Mn, Fe, Ti, V, La, U e Sr) em sedimentos do rio Capivara. | 80 |
| Figura 13 - Comparação entre níveis legislados pela Resolução CONAMA 454/12 e concentrações de a) arsênio, b) cádmio, c) chumbo e d) zinco em sedimentos do rio Capivara. | 82 |
| Figura 14 - Variabilidade espacial dos índices de geoacumulação (Igeo) calculados para os metais traço nos sedimentos do rio Capivara. | 84 |
| Figura 15 - Distribuição total de HPA nas amostras de sedimento do rio Capivara..... | 102 |
| Figura 16 - Abundância percentual de HPA de acordo com número de anéis (2, 3, 4, 5 e 6) nos pontos de amostragem do rio Capivara. | 102 |
| Figura 17 - . Relação Phe/A versus FI/Py para as amostras de sedimentos do rio Capivara..... | 106 |
| Figura 18 - . Gráficos das razões dos HPA: (a) A/178 versus FI/(FI+Py), (b) BaA/228 versus FI/(FI+Py) para as amostras de sedimentos. | 107 |
| Figura 19 - Distribuição dos índices de mERMq e mPELq para os HPA obtidos nos pontos de amostragem dos sedimentos do rio Capivara. | 111 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Estrutura molecular dos 16 HPA considerados prioritários pela US EPA..... | 30 |
| Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPA prioritários. | 32 |
| Tabela 3 - Classificações carcinogênicas dos HPA selecionados por agências específicas. | 33 |
| Tabela 4 - Valores de coeficiente angular, Coeficiente de regressão (R^2) e faixa dinâmica linear obtidas por ICP-MS..... | 45 |
| Tabela 5 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e desvio padrão (RSD) para determinação dos analitos por ICP-MS. | 46 |
| Tabela 6 - Resultados obtidos para o material de referência certificado de água de rio (SLRS-4) e para os testes de adição/recuperação (n =3). | 46 |
| Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos obtidos no período chuvoso para as 24 amostras de água do rio Capivara: temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE), potencial redox (ORP), turbidez e sólidos totais dissolvidos (STD)..... | 48 |
| Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos obtidos no período seco para as 24 amostras de água do rio Capivara: temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE), potencial redox (ORP), turbidez e sólidos totais dissolvidos (STD). | 49 |
| Tabela 9 - Comparação entre os valores médios, mínimos e máximos obtidos para os parâmetros físico químicos nos períodos chuvoso e seco e os valores estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA. | 50 |
| Tabela 10 - Concentração de metais e metaloides nas 24 amostras de águas superficiais do rio Capivara no período chuvoso (expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$)..... | 51 |
| Tabela 11 - Concentração de metais e metaloides nas 24 amostras de águas superficiais do rio Capivara no período seco (expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$)..... | 53 |
| Tabela 12 - Pesos das variáveis (14) para as três primeiras componentes principais. | 55 |
| Tabela 13 - Comparação entre os valores mínimos e máximos dos metais dissolvidos obtidas nas águas superficiais do rio Capivara nos períodos chuvoso e seco e os valores estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA, expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$ | 59 |
| Tabela 14 - Diretrizes da qualidade de sedimentos baseados nas determinações por AVS, MES e f_{co} ^{64; 67} | 67 |
| Tabela 15 - Valores detectados de SVA e MES em sedimentos de diferentes localidades..... | 68 |
| Tabela 16 - Resultado obtido para o CRM de solo (2709a) determinados por ICP-MS e ICP OES. | 73 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 17 - Limite de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os metais e metaloide determinados por ICP-MS..... | 73 |
| Tabela 18 - Teor de matéria orgânica médio encontrado nos sedimentos coletados do rio Capivara, expressos em %..... | 74 |
| Tabela 19 - Biodisponibilidade de metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos do rio Capivara usando a metodologia SVA-MES. | 75 |
| Tabela 20 - Teores totais de metais e metaloides obtidos nas amostras de sedimento do rio Capivara determinados por ICP OES e ICP-MS , expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ | 78 |
| Tabela 21 - Comparação entre os níveis de classificação do sedimento sob água doce (CONAMA, res 454, 2012) e os teores dos elementos detectados nos sedimentos do rio Capivara. | 81 |
| Tabela 22 - Comparação dos teores de metais traço encontrados no rio Capivara e os valores de TEC e PEC estabelecidos pelo Sediment Quality Guidelines (SQGs) expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ | 83 |
| Tabela 23 - Valores máximos e mínimos do somatório total de HPA ($\Delta\Sigma$) em sedimentos de diferentes localidades do mundo..... | 87 |
| Tabela 24 - Valores máximos e mínimos do somatório total de HPA ($\Delta\Sigma$) em amostras de sedimentos de rios em regiões brasileiras. | 90 |
| Tabela 25 - Íon molecular e tempos de retenção para os HPA e padrão interno por GCMS..... | 95 |
| Tabela 26 - Resultados obtidos para análise elementar (C, N e S) expressos em %m/m. | 97 |
| Tabela 27 - Faixa dinâmica linear e coeficiente de correlação (R^2) para os HPA obtidos por GCMS. | 98 |
| Tabela 28 - Limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e desvio padrão relativo (RSD) dos HPA por GCMS. | 98 |
| Tabela 29 - Resultados do material de referência certificado sedimento marinho HS-3..... | 99 |
| Tabela 30 - Resultados para adição/recuperação dos padrões de surrogates deuterados (naftaleno, antraceno, pireno e bz[a]pireno) adicionados às amostras de sedimento (expressos em %). | 100 |
| Tabela 31 - Valores obtidos para os HPA identificados nas amostras de sedimento do Rio Capivara expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ | 103 |
| Tabela 32 - Diretrizes dos efeitos de toxicidade para os 16 HPA prioritários e concentrações máximas em sedimentos do rio Capivara expressos em ng g^{-1} | 109 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APA – área de proteção ambiental
CG-EM – cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONDER – Companhia de Desenvolvimento Urbano do Estado da Bahia
CSQG – Canadian Sediment Quality Guidelines
ERL – effects range-low
ERM – effects range-median
HCA – Análise de Agrupamento Hierárquico
HPA – Hidrocarboneto Policíclicos Aromáticos
IARC – International Agency for Research on Cancer
Igeo – Índice Geoquímico
MDR - Mixed Diamine Reagente
MÉS – Metais Extraídos Simultaneamente
NAEI – National Atmospheric Emissions Inventory
NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration
NIST – National Institute of Standards and Technology
NRCC - National Research Council of Canadá
PCA – Análise de Componentes Principais
PCB – bifenilas policloradas
PEL – nível de efeito provável
PSE – extração por solvente pressurizado
SFE – extração por fluido supercrítico
SGQ – Sediment Quality Guidelines
SVA – Sulfetos Voláteis por Acidificação
TEL – nível de efeito limite
US EPA – United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL | 17 |
| 1.0 Importância da Análise de Contaminantes Inorgânicos e Orgânicos em Ambientes Aquáticos | 17 |
| 1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 1.2 CONTAMINANTES INORGÂNICOS: METAIS E METALOIDES..... | 18 |
| 1.2.1 Características e Origem | 19 |
| 1.2.2 Ocorrência e Distribuição no Ambiente..... | 24 |
| 1.2.3 Essencialidade, Toxicidade e Carcinogenicidade dos Metais | 26 |
| 1.3 CONTAMINANTES ORGÂNICOS: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS..... | 27 |
| 1.3.1 Origem, Formação e Distribuição no Ambiente | 27 |
| 1.3.2 Propriedades físico-químicas dos HPA..... | 29 |
| 1.3.3 Mutagenicidade e Carcinogenicidade dos HPA..... | 33 |
| 1.4 O RIO CAPIVARA | 35 |
| 2.0 CAPÍTULO II: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO SAZONAL DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CAPIVARA | 38 |
| 2.1 INTRODUÇÃO | 38 |
| 2.1.1 Técnicas Aplicadas para determinação de Compostos Inorgânicos em Matrizes Ambientais | 39 |
| 2.1.1 O Uso de Ferramentas de Análise Exploratória na Avaliação da Qualidade de Águas Naturais | 39 |
| 2.2 OBJETIVOS..... | 42 |
| 2.2.1 Objetivo Geral..... | 42 |
| 2.2.2 Objetivos Específicos..... | 42 |
| 2.3 METODOLOGIA..... | 43 |
| 2.3.1 Coleta, Transporte e Armazenamento das Amostras | 43 |
| 2.3.2 Medidas dos Parâmetros Físico-Químicos | 44 |
| 2.3.3 Análise Dos Metais E Metaloides..... | 44 |
| 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 45 |
| 2.4.1 Validação Do Método Analítico | 45 |
| 2.4.2 Parâmetros Físico-Químicos <i>In Situ</i> | 47 |
| 2.4.3 Metais Dissolvidos..... | 50 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.4.4 | Análise Exploratória Dos Dados..... | 55 |
| 2.5 | Avaliação Da Qualidade Ambiental | 59 |
| 2.6 | CONSIDERAÇÕES PARCIAIS | 60 |
| 3.0 | CAPÍTULO III: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM SEDIMENTOS DO RIO CAPIVARA..... | 62 |
| 3.1 | INTRODUÇÃO | 62 |
| 3.1.1 | <i>A Causa Da Toxicidade Em Sedimentos</i> | 63 |
| 3.1.2 | Metais Em Sedimentos..... | 64 |
| 3.1.3 | A Biodisponibilidade de Metais em Sedimentos..... | 64 |
| 3.1.4 | Sulfetos Voláteis Por Acidificação (AVS) E Metais Extraídos Simultaneamente (SEM)..... | 65 |
| 3.2 | OBJETIVOS..... | 69 |
| 3.2.1 | OBJETIVO GERAL | 69 |
| 3.2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 69 |
| 3.3 | METODOLOGIA..... | 70 |
| 3.3.1 | Amostragem..... | 70 |
| 3.3.2 | Sulfetos Voláteis Por Acidificação (SVA) - Metais Extraídos Simultaneamente (MES) | 70 |
| 3.3.3 | Determinação de Matéria Orgânica | 71 |
| 3.3.4 | Digestão dos Sedimentos para Determinação dos Metais e Metaloides | 72 |
| 3.4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 73 |
| 3.4.1 | Validação do Método Analítico | 73 |
| 3.4.3 | Avaliação Da Biodisponibilidade Dos Metais Cd, Cu, Ni, Pb E Zn Nos Sedimentos Do Rio Capivara | 74 |
| 3.4.4 | Determinação do Teor Total de Elementos Traço nos Sedimentos do Rio Capivara.. | 77 |
| 3.4.6 | Avaliação Da Qualidade Ambiental..... | 80 |
| 3.5 | CONSIDERAÇÕES PARCIAIS | 85 |
| 4.0 | CAPÍTULO IV: Determinação e avaliação da distribuição, fontes e risco ecológico de HPA em sedimentos do rio Capivara | 87 |
| 4.1 | INTRODUÇÃO GERAL | 87 |
| 4.1.1 | INVESTIGAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR HPA EM SEDIMENTOS..... | 87 |
| 4.1.2 | Investigação da Contaminação por HPA em Sedimentos de Rios e Bacias Hidrográficas Brasileiras..... | 89 |
| 4.2 | METODOLOGIA ANALÍTICA APLICADA PARA A ANÁLISE DE HPA EM SEDIMENTOS..... | 92 |
| 4.2.1 | Métodos de extração de HPA em sedimentos | 92 |

| | |
|---|------------|
| 4.3 OBJETIVOS..... | 93 |
| 4.3.1 Objetivo Geral..... | 93 |
| 4.3.2 Objetivos Específicos..... | 93 |
| 4.4 METODOLOGIA..... | 94 |
| 4.4.1 Amostragem..... | 94 |
| 4.4.2 Procedimento Experimental | 94 |
| 4.4.2.1 Regentes e Soluções..... | 94 |
| 4.4.2.2 Equipamentos..... | 94 |
| 4.4.2.3 Análise Elementar | 95 |
| 4.4.2.4 Extração HPA | 96 |
| 4.4.2.5 Validação | 96 |
| 4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 97 |
| 4.5.1 Análise Elementar | 97 |
| 4.5.2 Validação..... | 97 |
| 4.5.3 Teores de HPA nos sedimentos do rio Capivara | 100 |
| 4.5.4 Investigação das fontes de HPA nos sedimentos do rio Capivara..... | 105 |
| 4.5.6 Avaliação da qualidade ambiental e risco ecológico dos HPA nos sedimentos do rio Capivara | 108 |
| 4.5 CONSIDERAÇÕES PARCIAS..... | 112 |
| 5. 0 CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS | 114 |

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL

1.0 Importância da Análise de Contaminantes Inorgânicos e Orgânicos em Ambientes Aquáticos

O desenvolvimento industrial e tecnológico levou a uma crescente demanda e oferta de produtos químicos. Conseqüentemente houve um incremento na quantidade dos efluentes descartados no ambiente, decorrentes das atividades industriais. Dentre estes contaminantes químicos, encontram-se os de caráter orgânico e inorgânico.

Dentre os contaminantes inorgânicos mais estudados no ambiente estão os metais catiônicos. Alguns metais são importantes para a vida, pois ajudam a regular as funções fisiológicas do corpo. Outros como Zn, Cu e Fe são necessários para a atividade metabólica em organismos; metais, tais como Cd, Cr, Pb não possuem atividade fisiológica conhecida e ainda podem ser prejudiciais além de um certo limite de concentração. Entretanto, mesmos os metais que possuem importância para o corpo possuem potencial poluidor se estiver presente em níveis muito elevados no ambiente¹.

Os compostos orgânicos são espécies constituídas basicamente por átomos de carbono e hidrogênio que possuem uma ampla faixa de grupos funcionais. A natureza dos grupos funcionais é especialmente importante, pois determina a reatividade e seu potencial poluidor. Os poluentes orgânicos persistentes (POP) compreendem várias classes de contaminantes orgânicos. Dentre elas temos as bifenilas policloradas – PCB; os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA; o hexaclorobenzeno - HCB, o aldrin, o dieldrin, o endrin, o p,p,-DDT (diclorodifeniltricloroetano) e seus metabólitos o p,p,-DDE e p,p,-DDD; os hexaclorocicloexanos (α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH), o heptacloro e o pentaclorofenol ².

Independente do caráter do composto, orgânico ou inorgânico, sua toxicidade está relacionada com sua concentração no ambiente, tempo de exposição, forma física e química, via de administração e de absorção, sua persistência no ambiente e o potencial carcinogênico e mutagênico para os seres vivos ³. Por isso não basta apenas quantificar determinado composto no ambiente, mas realizar uma avaliação mais ampla e crítica sobre sua presença e efeitos para a biota.

Os sedimentos costumam ser considerados dentre as matrizes ambientais, a mais importante, já que são intitulados como “sumidouros” de contaminantes antropogênicos. Tais contaminações causam de maneira direta efeitos toxicológicos severos aos organismos aquáticos

e de forma indireta danos aos demais organismos. A contaminação pode trazer prejuízos ecológicos e econômicos para toda a comunidade como declínio da atividade de pesca comercial, perdas de área de lazer, restrições para as atividades de recreação, degradação do habitat de diversas espécies e ações de correção e recuperação dispendiosas ⁴.

1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.2 CONTAMINANTES INORGÂNICOS: METAIS E METALOIDES

Os metais são geralmente definidos com base em suas propriedades físicas, como brilho, altas condutividades elétricas e térmicas, além de suas propriedades mecânicas como ductilidade e maleabilidade. Os elementos chamados de metaloides apresentam propriedades físicas intermediárias entre os metais e não metais. Elementos como o B, Si, Ge, As, Sb, Te e At constituem o grupo dos metaloides ⁵.

Quando se refere aos metais, termos como “metal pesado” e “metal traço” ou elemento traço costumam ser bastante utilizados no meio acadêmico. Em 2002, uma publicação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) visou esclarecer as diferentes terminologias adotadas. E constatou que, estas não possuíam fundamentação científica, pois não se baseavam em dados químicos ou toxicológicos, sendo muitas vezes aplicados de maneira indiscriminada, equivocada e sem sentido. Então comumente os termos: “metal pesado” é associado a um grupo de metais e metaloides que possuem alta potencialidade tóxica e ecotóxica, usada também indiscriminadamente para se referir ao elemento e seus compostos; o termo “metal traço” tem sido associado aos mesmos elementos potencialmente tóxicos, porém que se encontrava em baixas concentrações no ambiente, em níveis de ppm (partes por milhão) ou níveis mais baixos. O termo “metalóide” ou semi-metal é associado a elementos que possuem aparência física e propriedades de um metal, mas se comporta quimicamente como um não-metal. Enquanto que, o termo “metal” pode ser definido pela sua propriedade físicas e químicas no estado elementar ⁶.

Alguns metais, como o cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), níquel (Ni), zinco (Zn) são considerados fundamentais para o desenvolvimento dos organismos; estes são conhecidos como micronutrientes ou metais essenciais. Outros autores definem metais

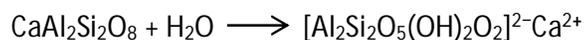
essenciais como elementos que são necessários para o ciclo de vida completo de um organismo, cuja ausência produz sintomas de deficiência específicos ao indivíduo. Entretanto mesmo os metais considerados como essenciais podem apresentar riscos para a saúde humana quando estão presentes no ambiente em concentrações consideradas excessivas. Outros metais como o cádmio (Cd), chumbo (Pb), alumínio (Al) e mercúrio (Hg) não possuem qualquer função bioquímica e fisiológica conhecida, sendo então denominados de metais não essenciais. Estes podem ser potencialmente tóxicos mesmo em baixas concentrações ⁵.

A toxicidade dos metais e metaloides depende de suas propriedades físicas e químicas. Os metaloides estão incluídos nesta classe, pois apresentam efeitos adversos à saúde humana seja sozinho ou por interação ⁵.

1.2.1 Características e Origem

1.2.1.1 Alumínio

O alumínio está naturalmente presente em solos ligado principalmente a silicatos, hidróxidos e óxidos. Pode ser encontrado também como um complexo aniônico fortemente ligado a superfície dos minerais de silicatos, conforme a representação abaixo ⁵.



Taskin et al. ⁷ em seus estudos detectaram uma concentração total de Al variando de 1.8% a 5.4% em amostras de sedimentos de superfície do mar Marmara, na Turquia.

1.2.2.2 Antimônio

O antimônio é um elemento não essencial para os organismos vivos. Considerando as fontes antropogênicas são provenientes da queima de combustíveis fósseis, fundição de metais e as operações de mineração ⁵.

Hiller et al. ⁸ avaliaram a dispersão geoquímica de antimônio (Sb) em amostras de água em uma mina desativada localizada em área residencial na Eslováquia. Águas subterrânea, superficial e residual de mina foram analisadas. Todas continham concentrações elevadíssimas de Sb, chegando a 9.300 µg L⁻¹. As concentrações de Sb nos poços domésticos excederam o limite para água potável em até 25 vezes. Os resíduos lixiviados das minas continham 4060 µg L⁻¹ de Sb, denotando um grande potencial poluidor para o meio ambiente a jusante às minas.

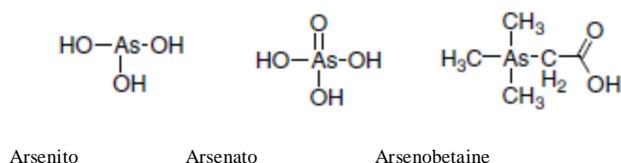
Lin et al. ⁹ avaliaram a contaminação por Sb em sedimentos de superfície do rio Daliao, na China, região afetada pelas atividades industriais, urbanas e de agricultura intensiva. Os

resultados indicaram uma concentração média de Sb de $0,68 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0,27\text{-}1,12 \text{ mg kg}^{-1}$). Os pesquisadores atribuíram sua origem a fontes naturais, pois Sb foi enriquecido no sedimento estuarino em relação à crosta continental superior, mas não foi enriquecida em relação ao conteúdo de fundo do solo local.

1.2.2.3 Arsênio

O arsênio é um metaloide que, pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação (-3, +3, e +5) e em múltiplas formas químicas, gerando compostos orgânicos e inorgânicos, como o arsenito, arsenato e/ou arsenobetaine conforme Figura 1 ⁵.

Figura 1 - Formas minerais do arsênio no ambiente.



O arsênio pode ser emitido para o ambiente através da queima de combustíveis fósseis, do uso de pesticidas, herbicidas, inseticidas e por emissões vulcânicas ⁵.

Os teores elevados de arsênio detectas nas águas do lago Cold no Canadá (superiores a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$), impulsionaram pesquisadores na investigação e caracterização mineralógica deste elemento nos sedimentos do lago. Os teores totais de As nos sedimentos variaram de 1 a 35 mg kg^{-1} . Algumas amostras continham As ligado a quantidades significativas de sulfeto (11 a 34% do total de As), e ligados a minerais óxidos cristalinos (25 a 75% do total de As). A forma mineralógica predominante era o arsenito As (III), correspondendo a aproximadamente 60 a 90% do total de As, em todos os sedimentos ¹⁰.

1.2.2.4 Cádmio

O cádmio naturalmente presente em rochas, solos e sedimentos. As concentrações de cádmio em rochas ígneas são normalmente abaixo de 1 mg kg^{-1} , enquanto em rochas betuminosas e xistos podem conter concentrações muito elevadas, superior a 200 mg kg^{-1} . Sendo assim, capaz de fornecer pela ação do intemperismo, uma significativa exposição natural e direta para plantas e animais ⁵.

Considerando as fontes de emissão antropogênica de Cd, tem-se as atividades galvanoplásticas, pigmentação, estabilizadores de plásticos, fertilizantes, estações de geração de

energia, queima de carvão e petróleo, fundição de sucata e incineração de lixo. E em regiões agrícolas devido ao uso de fertilizantes fosfatados tem aumentado significativamente a contribuição de Cd para Contaminação do solo ⁵.

Zamani et al. ¹¹ analisaram a distribuição espacial de cádmio (Cd) e chumbo (Pb), bem como suas respectivas frações biodisponíveis em sedimentos do rio Anzali no Irã. A concentração total de Pb encontrada foi superior ao Cd, com valores médios de 34,95 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb e 0,024 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cd. Grande parte dos pontos de amostragem sugeria uma contaminação, porém as frações biodisponíveis eram baixas.

1.2.2.5 Chumbo

O chumbo ocorre naturalmente na crosta terrestre. A principal fonte antrópica ocorre devido a adição à gasolina ⁵. Outras fontes de contaminação são a mineração, fundição, capeamento de metal, fertilizante, pesticidas e aditivos de pigmentação. Apesar das medidas legislativas adotadas em muitos países para inibir a exposição pelo chumbo, ele continua sendo um dos mais perigosos poluentes ambientais afetando o ecossistema terrestre e aquático ¹².

Armid et al. ¹³ determinaram os teores de Pb em sedimentos superficiais do rio Wanggu, na Indonésia, que variaram de 0,02 a 0,17 $\mu\text{g g}^{-1}$, considerado como não contaminada. Em pesquisa realizada em sedimentos de superficiais do mar Marmara em Istambul o teor de Pb variou entre 32 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 122 $\mu\text{g g}^{-1}$ ¹⁴.

Hou et al. ¹⁵ determinaram os teores dos metais (Cu, Pb e Cd) em água e sedimentos do lago Dalinouer, na China. As concentrações de metais na água foram baixas e não apresentavam riscos ecotoxicológicos. Exceto para Pb, cujas concentrações estavam acima dos valores estabelecidos pelos padrões de qualidade. Nos sedimentos superficiais foram encontradas concentrações elevadas para todos os metais, indicando elevado risco ecotoxicológico. Os teores médios obtidos foram de 4,28 mg kg^{-1} , 0,76 mg kg^{-1} e 7,84 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cu, Pb e Cd, respectivamente, devido a processos antropogênicos, como o tráfego automotivo, das embarcações e as descargas devido às atividades agrícolas.

1.2.2.6 Cobalto

É um micronutriente presente na vitamina B12. Porém em níveis elevados ocasiona sérios riscos à saúde, principalmente deficiência de zinco, devido à substituição do zinco pelo cobalto em enzimas Zn-dependente. O cobalto é emitido para o ambiente aquático, principalmente devido às atividades de mineração ¹⁶.

Xu et al.¹⁷ investigaram a presença de metais traço em sedimentos de mangue em Shenzhen, na China. A contaminação por metais traço foi comprovada, sendo caracterizada pela presença predominante de Co e tungstênio (W). A contaminação foi atribuída às descargas residuais industriais das fábricas que produzem ligas com os dois metais.

Gray e Eppinger et al.¹⁸ avaliaram a distribuição de Co e As em amostras de sedimentos de córrego, solo e água a jusante da mina Idaho Cobalt Belt (ICB), nos EUA. As concentrações de Co nos sedimentos e resíduos da mina recolhidos variaram de 14-7400 $\mu\text{g g}^{-1}$, e excediam o nível máximo estabelecido pela *United States Environmental Protection Agency* (US EPA). As concentrações em água também foram elevadas (75,000 $\mu\text{g L}^{-1}$). Nos sedimentos e em água as concentrações de As estavam abaixo do limite considerado como crônico pela US EPA (150 $\mu\text{g L}^{-1}$).

1.2.2.7 Cobre

O cobre é considerado um nutriente essencial à saúde humana, mais de 30 enzimas contendo cobre são conhecidas, contudo aumentos relativamente pequenos no nível natural do cobre pode inibir a atividade fotossintética em águas superficiais¹⁹.

O rápido desenvolvimento industrial da costa do Sultanato de Omã despertou o interesse de pesquisadores como Issa et al.²⁰ em avaliar a contaminação por metais e seu impacto sobre os sedimentos marinhos locais. Os teores de cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) foram avaliados. Os teores médios encontrados foram de 1,8; 13,6 e 10,5 mg Kg^{-1} para Cd, Cu e Pb, respectivamente. Cobre foi o elemento encontrado em maior quantidade, onde sua presença foi atribuída ao material particulado atmosférico lançado pelos navios petroleiros, pinturas anti-incrustantes, descargas industriais e outras instalações costeiras.

1.2.2.8 Cromo

Cromo existe no ambiente aquático em equilíbrio entre as espécies químicas Cr (VI) e Cr (III), fortemente influenciada pelas condições redox. O Cr (VI) é considerado um agente carcinogênico, enquanto que o Cr (III) é considerado um nutriente essencial para humanos⁵.

O cromo é emitido para o ambiente aquático por indústrias de curtume, galvanização, e mais de diversas fontes provenientes do uso de cromo em corantes, impregnação de madeira, etc²¹.

Armid et al.¹³ determinaram as concentrações de Cd e Cr em sedimentos superficiais do rio Wanggu, localizado na baía de Kendari, na Indonésia. Os teores variaram de 0,84 – 17,02 μg

g^{-1} para Cr e $1,92 - 40,11 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cd. As concentrações foram consideradas baixas e mostrando que a baía não se encontra contaminada pelos metais. Aksu e Taşkın ¹⁴ também determinaram os teores de Cr e Cd em sedimentos de superfície do mar Marmara em Istambul, que variaram de $0,19 \mu\text{g g}^{-1} - 1,16 \mu\text{g g}^{-1}$ e $62 \mu\text{g g}^{-1} - 372 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cd e Cr, respectivamente.

1.2.2.9 Ferro

Ferro existe em ambientes óxicos como Fe (III) e em ambientes anóxicos como Fe (II). O ferro é um elemento essencial, atuando como um cofator em algumas enzimas, e é também um constituinte da hemoglobina ⁵.

Gray e Eppinger ¹⁸ avaliaram os teores de Fe a jusante da mina Idaho Cobalt Belt (ICB) em amostras de resíduos remanescentes como, água de córrego, sedimentos e solos. As concentrações de Fe na água de córrego foram superiores a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, excedendo o limite considerado crônico pela US EPA. E nos sedimentos variaram entre 26 e 140mg g^{-1} e no solo entre 44 e 73mg g^{-1} , excedendo também os limites estabelecidos.

1.2.2.10 Manganês

É considerado um micronutriente. Possui uma grande importância biológica, pois atua como cofator de diversas enzimas, tanto oxidantes como redutoras. Todavia, sua ingestão excessiva pode causar danos ao sistema nervoso. Possui também, grande importância industrial na produção de ligas de aço e de ferro, usado como agente oxidante ²².

Marchand et al. ²³ avaliaram a distribuição dos metais de transição (Fe, Mn, Ni, Cr) em sedimentos de um manguezal em Nova Caledônia, na região da Oceania. A região é composta por rochas ultramáficas (ricas em Fe e Mg) e enriquecidos em Fe, Ni e Cr, assim a mineração é a principal atividade desse elemento. As concentrações médias obtidas foram de ($\mu\text{mol g}^{-1}$): Fe (1997) > Ni (44,2) > Cr (31,9) > Mn (8,8). As concentrações de Ni, Cr e Fe foram substancialmente mais elevadas do que a média mundial de mangue. Além disso, as concentrações de Ni foram 10 a 100 vezes superiores aos manguezais da região. Esses metais de transição foram precipitados como compostos orgânicos e sulfureto.

1.2.2.11 Molibdênio

O molibdênio é um micronutriente essencial para a saúde humana, com especial importância para as plantas. Existe em água do mar no estado hexavalente (como molibdato). Pode ser emitido para o ambiente através da queima de combustíveis fósseis ⁵.

1.2.2.12 Níquel

As concentrações de níquel no oceano variam entre 2 e 3 nmol L⁻¹ nas águas de superfície entre 5 e 10 nmol L⁻¹ nas águas mais profundas⁵. Traven et al.²⁴ avaliaram as concentrações de Ni, Cu e Cr em sedimentos marinhos no norte do mar Adriático, na Croácia. Foram detectadas concentrações de Ni variando entre 1,7 e 36,8 mg kg⁻¹, para Cu entre 3,0 e 34,63 mg kg⁻¹ e para Cr entre 3,86 e 42,9 mg kg⁻¹. As concentrações dos metais foram consideradas acima dos limites estabelecidos, atribuída as proximidades com uma refinaria de petróleo.

1.2.2. 13 Zinco

A principal fonte antropogênica de zinco ocorre devido à fundição de metais para o meio ambiente. Pode ser descarregado no meio aquático através das atividades de mineração e uma variedade de processos industriais, como a galvanização⁵.

Wang et al.²⁵ avaliaram os teores totais de Zn, Cu, Pb e Ni em 54 amostras de sedimentos de superfície do rio Huaihe, localizado na província de Anhui. Foram detectadas concentrações médias de 31,30 mg kg⁻¹ para Cu, 53,43 mg kg⁻¹ para Pb e 32,79 mg kg⁻¹ para Ni e 183,57 mg kg⁻¹ para Zn. A contaminação foi avaliada através do índice de geoacumulação (Igeo) que indicou o rio como ligeiramente poluído seguindo a ordenação de concentração dos elementos Zn>Pb>Cu>Ni.

1.2.2 Ocorrência e Distribuição no Ambiente

No ar atmosférico os metais se apresentam na forma de aerossóis ou vapor, as partículas do ar provenientes de processos de combustão são frequentemente compostos por uma mistura de compostos de carbono e metais. Partículas provenientes da crosta terrestre podem conter Al, Mg e Fe enquanto que as formadas pela queima de combustíveis fósseis podem conter Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb e V⁵.

Os metais e metaloides devido aos seus diferentes estados de oxidação podem dar formação a uma grande variedade compostos químicos, como sais inorgânicos, complexos metálicos e organometálicos. A maioria dos elementos metálicos é encontrada na natureza em compostos inorgânicos sólidos chamados de minerais, na forma de óxidos, sulfetos, silicatos, cloretos, acetatos e etc. Comercialmente as fontes mais importantes de metais são os minerais de óxidos, sulfeto e carbonato requeridos por diversos setores industriais, como os processos metalúrgicos. Os minerais de silicatos são mais abundantes no ambiente, porém são difíceis de

concentrar e reduzir, tornando-se não atrativo economicamente. Toxicologicamente os minerais na forma de óxidos e sulfetos são os mais importantes ²⁶.

Os metais ocorrem naturalmente na crosta terrestre combinados com elementos não metálicos e metaloides, principalmente com o silício e o oxigênio. Estes elementos não estão depositados de maneira igualitária na superfície da Terra. Em algumas regiões existe um acúmulo desses elementos, que por sua vez, podem ser redistribuídos para outras áreas devido a mecanismos naturais como erosão do solo, o escoamento de águas fluviais ou a circulação de águas subterrâneas. A erosão do solo e o escoamento das águas fluviais contribuem continuamente para o transporte de metais para os rios. A composição química e quantidades de metais drenados pelos diferentes sistemas fluviais variam fortemente com as características geológicas da região. Sendo que, a maioria dos metais traços é transportado como material particulado, principalmente aqueles que constituem a estrutura mineral inorgânica do solo como Fe e Al. Grande parte dessas partículas no rio se encontra em suspensão, porém podem sofrer sedimentação, dependendo do fluxo e da velocidade das águas. E também são influenciados pelas diferentes características físico-químicas das águas doce dos rios, como pH, alcalinidade e dureza. Uma vez no rio, estes são escoados em direção à região de estuarina, e conseqüentemente para o mar ²⁶.

A acidificação de rios e lagos podem ser influenciadas pela presença de óxidos de nitrogênio e enxofre, contribuindo para a precipitação dos metais nos sedimentos dos rios. Estes podem ocasionar no incremento da mobilidade de compostos metálicos no ambiente e as possibilidades dos efeitos adversos dos metais via a exposição humana.

Também em água doce existem metais em equilíbrio entre as formas livre e ligada. Diversas fontes antrópicas podem ocasionar a contaminação por metais como decorrentes das atividades de mineração, fundição, incineração e a queima de combustíveis fósseis. A indústria química moderna é baseada principalmente em processos catalíticos dos quais fazem o uso de compostos metálicos diversos. Industrialmente e comercialmente os usos de metais têm sido incrementados continuamente, principalmente com o desenvolvimento da ciência dos materiais, que ocasionou na descoberta de novos elementos e de novas aplicações para os elementos metálicos. Mais notadamente no desenvolvimento e na produção de semicondutores, supercondutores, ligas magnéticas e mais recentemente a nanotecnologia ²⁷.

No ambiente atmosférico, os metais são encontrados na fase vapor e no material particulado, dependendo da espécie química e da especificidade de cada metal. Entretanto a

concentração na atmosfera costuma ser baixa em relação à água e solo por exemplo. No passado um problema associada era o uso de chumbo tetraetila em combustíveis automotores. Após sua extinção, atualmente, o problema ocorre devido ao uso de catalisadores em sistemas de exaustão automotivos contendo Pt, Pd e Rh. A forma como esses são emitidos não foram esclarecidas, entretanto uma fração solúvel significativa tem sido mensurada nos sistemas de exaustão, revelando a ocorrência de metais Pt (IV) juntamente com óxidos de alumínio ⁵.

1.2.3 Essencialidade, Toxicidade e Carcinogenicidade dos Metais

Os metais que possuem função biológica conhecida são denominados de elementos essenciais, como o Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Mb, Se e Mn ⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵⁵[5]. Estes minerais atuam em uma ampla variedade de funções fisiológicas, estrutura de tecidos e no metabolismo de diversas enzimas. Como exemplo, o elemento Cu, que é um excelente oxidante além de componente de diversas enzimas envolvidas na produção de energia celular, na formação de tecidos conectivos e na produção de melanina; o Mn é essencial para o crescimento corpóreo, reprodução e metabolismo dos glicídios e lipídios; o Fe é um constituinte da hemoglobina, mioglobina e várias enzimas e hemo proteínas; o Zn exerce papel importante na formação dos ossos, imunidade celular, bem como uma variedade de fatores relacionados ao crescimento tecidual ⁵; ²⁸.

Alguns metais são ditos essenciais à saúde humana, porém a essencialidade e toxicidade tem relação direta com a quantidade exposta. Como exemplo tem-se o Co e Mn, dois elementos considerados essenciais. Porém a exposição em níveis elevados de Co acarreta em sérios riscos a fisiologia, promovem deficiências de Zn, devida a substituição deste em enzimas Zn-dependente ²⁹. O Manganês participa como cofator de diversas enzimas, tanto enzimas oxidantes quanto enzimas redutoras. Mesmo com essa essencialidade a ingestão excessiva de manganês pode danificar o sistema nervoso do corpo humano ³⁰.

Muitos metais e compostos metal-ligante podem originar substâncias tóxicas com efeitos nocivos bem definidos para à saúde humana. O Sb é considerado um elemento não-essencial e tóxico podendo ter efeitos nocivos ao sistema cardiovascular. O Molibdênio e o Alumínio têm demonstrado ter efeitos graves sobre o sistema nervoso central. Compostos organometálicos de Sn além de afetar o sistema nervoso central também podem afetar o sistema imunológico. Efeitos semelhantes decorrem da exposição à platina, ao paládio e ao berílio. A exposição aos

metais como Al, Ba, Co, Fe e Sn ou seus compostos podem ocasionar em uma doença pulmonar chamada pneumoconiose ⁵.

Cromo e Ni foram os primeiros metais classificados como carcinógenos para humanos pela *Agency for Research on Cancer* (IARC) ⁵. Mais tarde, As, Be e Cd, este último pode contribuir para desenvolvimento de câncer de pulmão e próstata, sendo reconhecido como um poluente de extrema significância, devido à sua alta toxicidade e elevada solubilidade em água. Estudos mostram que a contaminação por cádmio nunca ocorre de forma isolada, mas em combinação com o Pb e Zn ²⁷. Chumbo e seus sais inorgânicos são considerados como prováveis carcinógeno para humanos. Compostos de Co e tri óxido de antimônio são exemplos de compostos inorgânicos considerados como possíveis carcinógenos para humanos ⁵.

A toxicidade também pode estar relacionada com o estado de oxidação dos íons metálicos. Por exemplo, o Cr apresenta-se principalmente nas espécies Cr (III) ou Cr (VI), o primeiro é considerado um nutriente essencial para os humanos enquanto o segundo é considerado um agente carcinogênico ²⁶. Os efeitos decorrentes da exposição humana e em animais a metais como Índio, lítio, selênio e telúrio ainda não são bem definidos na literatura ⁵.

1.3 CONTAMINANTES ORGÂNICOS: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) são compostos orgânicos formados apenas por átomos de carbono e hidrogênio que apresentam em sua estrutura molecular dois ou mais anéis aromáticos condensados, pertencem a uma classe de compostos amplamente estudada devido à sua presença em diferentes matrizes ambientais (ar, solo, sedimentos e água) e ao seu potencial carcinogênico/mutagênico. Serão descritas as origens, formação e distribuição dos HPA no ambiente, apresentando também suas propriedades físico-químicas e toxicidade. Finalizando o capítulo com o levantamento das pesquisas sobre a avaliação e caracterização da contaminação por HPA em sedimentos marinhos e fluviais, bem como algumas publicações envolvendo importantes bacias e rios brasileiros.

1.3.1 Origem, Formação e Distribuição no Ambiente

Os HPA podem ser originados no meio ambiente por fontes naturais ou antropogênicas. As fontes naturais podem ser decorrentes de incêndios florestais e emissões vulcânicas ou pela lenta maturação da matéria orgânica por bactérias e fungos presentes em reservas de petróleo,

carvão mineral, betumes e acumulação de restos de plantas. Costumam ser classificados também quanto à origem em processos pirolíticos ou petrogênicos. Os processos pirolíticos são aqueles que envolvem a combustão incompleta da biomassa ou de combustíveis fósseis, incineração de resíduos ou da produção industrial. Os processos petrogênicos são provenientes do derramamento de petróleo bruto e/ou seus derivados refinados ^{31: 32}.

Apesar da presença ambígua no ambiente as fontes antropogênicas são as mais abundantes decorrentes de atividades industriais onde eles são obtidos como intermediários dos processos de produção, indústrias do ramo farmacêutico, agrícola, pigmentação, fabricação de plásticos e lubrificantes ³².

Duas hipóteses explicam os mecanismos de formação dos HPA, a decomposição térmica e a recombinação. Na decomposição térmica as moléculas orgânicas são parcialmente decompostas em fragmentos menores e instáveis. Este processo pode ocorrer em altas temperaturas (500-800 °C) ou pela submissão da matéria orgânica a baixas temperaturas (100-300°C) por um longo período de tempo. Tais fragmentos produzidos são radicais livres muito reativos, que possuem tempo de vida médio curto. Estes sofreriam reações de recombinação sucessivas levando a formação de compostos mais estáveis e de maior massa molar ^{33: 34}.

Quanto a sua distribuição no ambiente podem ser encontrados numa grande variedade de matrizes ambientais como ar, água, solo, sedimento e plantas. Em geral, tem o ar atmosférico como principal meio de transporte ou meio primário de contaminação, devido às emissões veiculares, industriais e incêndios florestais. Onde podem ser encontrados tanto na fase vapor quanto adsorvido no material particulado atmosférico dependendo das condições na atmosfera, como a temperatura e umidade relativa. Compostos de baixa massa molar são mais voláteis e predominam na fase gasosa, enquanto que os compostos de elevada massa molar predominam no material particulado causado pela baixa pressão de vapor. Uma vez lançados ao ar, podem acumular-se no local ou percorrer longas distâncias pela ação dos ventos, sofrendo deposição em água, solo e até vegetação ^{35: 36: 37}.

Na água conseqüentemente, sofrerão precipitação aderindo à superfície de sedimentos dos rios e mares. Por seu caráter hidrofóbico e lipofílico tendem a acumular-se nas partículas finas e na matéria orgânica de sedimentos aquáticos. Os ambientes aquáticos costumam estar susceptíveis a descargas de efluentes industriais e domésticos que também contêm elevados teores de HPA, sendo estes rejeitos tratados ou não, contribuem bastante para o seu acúmulo nos sedimentos. Por isso, os sedimentos são considerados como principal reservatório de HPA

no ambiente, e comumente são chamados de “sumidouros” de HPA. E assim, apesar do ar atmosférico ser o meio primário de transporte e exposição, a presença em sedimento é significativamente superior, em várias ordens de magnitude, que em outras matrizes ambientais além do ar, como a água e o solo ^{35: 36: 37}. Daí a importância na realização de estudos para a qualificação e quantificação destes em sedimentos aquáticos.

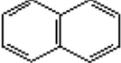
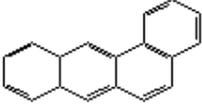
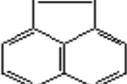
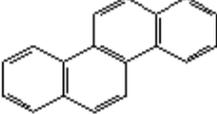
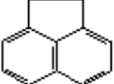
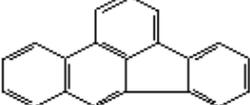
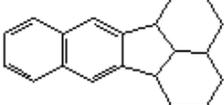
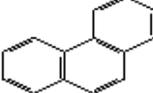
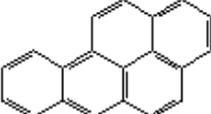
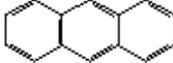
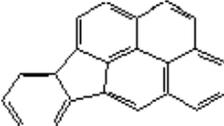
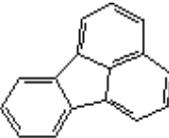
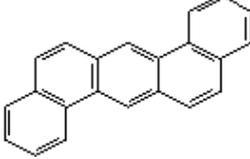
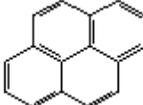
Vale ressaltar, que a distribuição de HPA em sedimentos depende de fatores cinéticos e termodinâmicos e da natureza da matéria orgânica, portanto, uma vez quantificados diagnosticar as fontes de contaminação pode não ser uma tarefa fácil. Somado a isto, a coexistência de várias fontes de contaminação e as diferentes propriedades físico-químicas dos diferentes HPA podem contribuir para a modificação da distribuição original nas fontes de emissão. Por isso, é imprescindível conhecer bem a área de estudo e as propriedades físico-químicas dos compostos de interesse.

1.3.2 Propriedades físico-químicas dos HPA

Existem centenas de HPA conhecidos na literatura, porém 16 são considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency- US EPA*), por causa da sua toxicidade e abundância no ambiente. As estruturas moleculares destes compostos estão reproduzidas na Tabela 1. Na lista estão: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo(g,h,i)perileno.

Para um melhor entendimento do comportamento ambiental dos HPA é de suma importância o conhecimento de suas propriedades físico-químicas, algumas delas são expressas na Tabela 2. Como observado pela estrutura molecular, os HPA são compostos não polares, e como já citado, possuem caráter hidrofóbico e lipofílico. Obviamente, a solubilidade destes em água é baixa e diminui em demasia à medida que ocorre na estrutura das moléculas o aumento do número de anel benzênico, como pode ser verificado para o naftaleno e benzo(g,h,i)perileno. Os valores do coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) indicam o grau de afinidade por sistemas lipofílicos e que comprovam o seu elevado caráter lipofílico, em especial para aqueles com maior massa molar.

Tabela 1 - Estrutura molecular dos 16 HPA considerados prioritários pela US EPA.

| Nomenclatura | Estrutura molecular | Nomenclatura | Estrutura molecular |
|---------------------|---|-------------------------|---|
| Naftaleno |  | Benzo(a)antraceno |  |
| Acenaftileno |  | Criseno |  |
| Acenafteno |  | Benzo(b)fluoranteno |  |
| Fluoreno |  | Benzo(k)fluoranteno |  |
| Fenantreno |  | Benzo(a)pireno |  |
| Antraceno |  | Indeno[1,2,3-cd]pireno |  |
| Fluoranteno |  | Dibenzeno[a,h]antraceno |  |
| Pireno |  | Benzo(g,h,i)perileno |  |

A volatilidade é outra propriedade que varia de acordo com a massa molar. À medida que a massa molar aumenta a volatilidade do composto diminui. Assim o naftaleno é o composto mais volátil, pois apresenta maior pressão de vapor, como mostra Tabela 2. Por isso é geralmente encontrado no ambiente atmosférico em fase gasosa, enquanto que fenantreno e os demais HPA com mais de três anéis são encontrados em fase gasosa e no material particulado. O coeficiente de partição com o carbono (K_{oc}) indica seu potencial de interação com o carbono orgânico presente no sedimento. Os valores observados revelam uma forte tendência à adsorção pelo carbono orgânico do sedimento. A afinidade com a matéria orgânica favorece a sua incorporação não só no ambiente, assim como ao longo da cadeia alimentar contribuindo para os processos de bioacumulação e biomagnificação, que podem potencializar ainda mais os seus efeitos tóxicos

38; 39; 40

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPA prioritários ¹⁴.

| Nomenclatura | Massa Molecular (g mol ⁻¹) | PE (°C) | PV (Pa a 35°C) | C. Henry (kPa m ³ .mol ⁻¹ a 35°C) | Solubilidade em água 25°C (mg.L ⁻¹) | CP octanol-água (log K _{ow}) | CP carbono (log K _{oc}) |
|-------------------------|--|---------|----------------------------|---|---|--|-----------------------------------|
| Naftaleno | 128 | 217 | 10 | 4,9.10 ⁻² | 30 | 3,42 | 3,11 |
| Acenaftileno | 152 | 265-275 | 8,9.10 ⁻¹ | 1,1.10 ⁻³ | 3,9 | 4,07 | 1,40 |
| Acenafteno | 154 | 279 | 2,9.10 ⁻¹ | 1,5.10 ⁻² | 3,5 | 3,92 | 3,66 |
| Fluoreno | 166 | 295 | 8,0.10 ⁻² | 1,0.10 ⁻² | 1,9 | 4,18 | 3,86 |
| Antraceno | 178 | 342 | 8,0.10 ⁻⁴ | 7,3.10 ⁻² | 7,1.10 ⁻² | 4,51 | 4,15 |
| Fenantreno | 178 | 340 | 1,6.10 ⁻² | 3,9.10 ⁻³ | 1,3 | 4,60 | 4,15 |
| Fluoranteno | 202 | 375 | 1,2.10 ⁻³ | 6,5.10 ⁻⁴ | 2,6.10 ⁻¹ | 5,22 | 4,58 |
| Pireno | 202 | 393 | 6,0.10 ⁻⁴ | 1,1.10 ⁻³ | 1,4.10 ⁻¹ | 5,18 | 4,58 |
| Benzo(a)antraceno | 228 | 400 | 2,8.10 ⁻⁵ | 1,0.10 ⁻⁴ | 1,4.10 ⁻² | 5,61 | 5,30 |
| Criseno | 228 | 448 | 8,4.10 ⁻⁵ (20°) | 1,1.10 ⁻⁴ | 2,0.10 ⁻³ | 5,91 | 5,30 |
| Benzo(b)fluoranteno | 252 | 481 | 6,7.10 ⁻⁵ (20°) | 5,1.10 ⁻⁵ | 1,2.10 ⁻³ | 6,12 | 5,74 |
| Benzo(k)fluoranteno | 252 | 480 | 1,3.10 ⁻⁸ (20°) | 4,4.10 ⁻⁵ (20°) | 5,5.10 ⁻⁴ | 6,84 | 5,74 |
| Benzo(a)pireno | 252 | 496 | 7,3.10 ⁻⁷ (20°) | 3,4.10 ⁻⁵ | 3,8.10 ⁻³ | 6,52 | 6,74 |
| Benzo(g,h,i)perileno | 276 | 545 | 1,4.10 ⁻⁸ | 2,7.10 ⁻⁵ (20°) | 2,6.10 ⁻⁴ | 7,15 | 6,20 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 276 | 536 | 1,3.10 ⁻⁸ (20°) | 2,9.10 ⁻⁵ (20°) | 6,2.10 ⁻² | 6,58 | 6,20 |
| Dibenzeno[a,h]antraceno | 278 | 524 | 1,3.10 ⁻⁸ (20°) | 7,0.10 ⁻⁶ | 5,0.10 ⁻³ | 6,51 | 6,52 |

1.3.3 Mutagenicidade e Carcinogenicidade dos HPA

Os efeitos associados à saúde em consequência da presença de HPA podem variar de acordo com o período de exposição em curto ou longo prazo. Exposições em curto prazo tem possibilidade de ocasionar vômitos, disfunção do sistema respiratório, inflamação e irritação cutânea e ocular e em longo prazo podem ocasionar danos ao fígado, rins, causar catarata, mortalidade cardiopulmonar, mutações genéticas e até mesmo desenvolvimento de cânceres ³¹.

Tabela 3 - Classificações carcinogênicas dos HPA selecionados por agências específicas ⁴¹.

| Agencia | HPA | Classificação Carcinogênica |
|--|---|--|
| U.S. Department of Health and Human Services (HHS) | benzo(a)antraceno benzo(b)fluoranteno benzo(a)pireno dibenzo(a,h)antraceno indeno(1,2,3-c,d)pireno | Carcinogênico para animais |
| International Agency for Research on Cancer (IARC) | benzo(a)antraceno benzo(a)pireno benzo(a)fluoranteno benzo(k)fluoranteno indeno(1,2,3-c,d)pireno | Provável carcinogênico humano Possível carcinogênico humano |
| | antraceno benzo(g,h,i)perileno benzo(e)pireno criseno fluoranteno fluoreno fenantreno pireno | Não classificável quanto à sua carcinogenicidade para humano |
| U.S. Environmental Protection Agency (EPA) | benz(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno benzo(k)fluoranteno criseno dibenzo(a,h)antraceno indeno(1,2,3-c,d)pireno | Provável carcinogênico para humanos |
| | acenaftileno antraceno benzo(g,h,i)perileno fluoranteno fluoreno fenantreno pireno | Não classificado carcinogênico para humanos |

Dentre os 16 HPA prioritários, os compostos com estrutura molecular de 4-6 anéis benzênicos considerados como de alto potencial carcinogênico e mutagênico pela (IARC e pela US EPA são: benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e dibenzo[a,h]antraceno ^{42; 43}. Estes compostos são classificados pela US EPA como pertencentes ao Grupo B2, ou seja, como prováveis carcinogênicos para humanos, descritos na Tabela 3.

Na avaliação da qualidade do ar atmosférico o benzo(a)pireno é comumente utilizado como indicador de HPA, já que é classificado como carcinogênico pela US EPA e IARC. O Fluoranteno é sugerido por alguns autores como um indicador complementar, pois devido à sua elevada volatilidade é encontrado em abundância no ambiente e somado a isto tem manifestado potencial carcinogênico em algumas pesquisas ^{31; 44}. Os compostos de baixa massa molar como o naftaleno, antraceno, fenantreno e fluoranteno são classificados como de baixo potencial mutagênico e não carcinogênico pela US EPA, como mostra Tabela 3. Todavia podem ser extremamente tóxicos, se sofrerem alterações físico-químicas uma vez liberados no ambiente ³¹.

Alguns HPA são reconhecidos como agentes genotóxicos e mutagênicos. Genotóxico ponderando-se os efeitos nocivos produzidos as células do material genético e mutagênico porque podem causar mutações as células do DNA. Na forma in natura os HPA são quimicamente inertes, tornam-se tóxicos após serem absorvidos pelo organismo e sofrerem ativação metabólica por enzimas hepáticas levando a formação de derivados eletrofílicos conjugados, como hidroxil-alquil, diol-epóxidos e quinonas. Estas espécies tem a possibilidade de interagir com o centro nucleofílico do DNA formando complexo DNA-ligantes causando assim mutações nas células do DNA. Quando as mutações ocorrem em genes que controlam o crescimento celular ocasionam um descontrole que leva a formação de tumores cancerígenos ³¹.

1.4 O RIO CAPIVARA

O Rio Capivara está localizado no município de Camaçari, compreende uma extensão territorial de aproximadamente 43 km. Nasce nas intermediações da estrada da Biribeira, no limite do complexo petroquímico, percorre parte do distrito de Abrantes, seguindo paralelo ao cordão de dunas entre Arembepe e Barra de Jacuípe, e deságua no rio Jacuípe sendo um dos seus principais afluentes. Está inserido numa área de proteção ambiental (APA) do Rio Capivara que abrange um território de 1800 ha. Ao longo de seu curso o Rio abriga ecossistemas de extrema importância com áreas pantanosas, campos de várzeas, restingas arbórea e arbustiva de mata atlântica, dunas e manguezais ⁴⁵.

Figura 2 - Rio Capivara, Camaçari-Bahia.



Sua proximidade com o Pólo Petroquímico e com indústrias com alto potencial poluidor, além de atingir uma área residencial com comunidades e condomínios residenciais podem contribuir para sua degradação ambiental. Em 2009 a associação de moradores da região entrou com um processo no Ministério Público da Bahia denunciando uma indústria do ramo de pigmentação, localizada em Arembepe por possíveis contaminações na região. Estudo técnico encomendado pelo Ministério Público (MP) e divulgado em 2012 concluiu que a água subterrânea da localidade está contaminada com excessivo teor de poluentes em níveis acima

dos aceitáveis pelas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e conclui que “o sistema de confinamento geotécnico”, espécie de depósito subterrâneo de lixo industrial, como inseguro e apresenta vazamentos para o lençol freático da região ^{46: 47}.

Apesar da extensa atividade industrial de Camaçari, cerca de 40 anos, e da expansão demográfica que atinge todo o litoral norte da Bahia são escassos os trabalhos sobre os índices de qualidade da água e sedimentos de rios da região, como o Rio Capivara, inclusive no que se refere à poluição por compostos orgânicos. Diante deste quadro a monitoração do ecossistema se torna imprescindível para a manutenção dos seus índices de qualidade, para garantir a saúde da população local, fauna, flora e também para registros geoquímicos, que venham a contribuir para futuras pesquisas na região.

**CAPÍTULO II: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO
SAZONAL DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM
AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CAPIVARA**

2.0 CAPÍTULO II: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO SAZONAL DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CAPIVARA

2.1 INTRODUÇÃO

As águas superficiais podem ser facilmente contaminadas tendo em vista a sua alta capacidade de dissolução de compostos hidrofílicos e formação de suspensão com compostos hidrofóbicos propiciando o transporte de poluentes ao longo dos cursos de água.

Dentre os vários poluentes, tem-se os metais, que podem ser gerados no ambiente por fontes naturais ou antrópicas. Geralmente estão presentes no ambiente em baixíssimas concentrações, por isso são considerados elementos traço (detectados em níveis $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$). Tais elementos requerem uma maior atenção e interesse ambiental devido a difícil degradação e acumulação não só no ambiente mas nos organismos causando impactos a saúde humana ^{48; 49}.

A monitoração dos parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, turbidez, condutividade elétrica, teor de matéria orgânica, potencial redox, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos são concomitantemente importantes quando se deseja avaliar a qualidade e os níveis de poluentes em águas superficiais ⁴⁹.

Este trabalho visou à caracterização físico-química e determinação de metais e metaloides nas amostras de águas superficiais coletadas no Rio Capivara durante os períodos chuvoso e seco. Os resultados obtidos foram avaliados através da análise por componentes principais (PCA) para verificar a correlação entre as variáveis existentes e para caracterização dos possíveis níveis de poluição nos distintos períodos sazonais.

2.1.1 Técnicas Aplicadas para determinação de Compostos Inorgânicos em Matrizes Ambientais

Diversas técnicas que envolvem o campo da espectrometria atômica têm sido bastante utilizadas ao longo dos anos para a determinação e quantificação de metais e metaloides em uma ampla variedade de matrizes ambientais, como solo, água, ar, biota, sedimento, dentre elas destaca-se a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ^{50: 51: 52}.

A técnica de ICP-MS utiliza um plasma gerado de gás argônio, com temperaturas que podem alcançar 10000K. O plasma consiste numa mistura gasosa condutiva contendo uma concentração significativa de íons e elétrons livres em movimento. As amostras são introduzidas por meio de um sistema de nebulização no plasma, onde ocorrem os processos de dessolvatação, volatilização, atomização e ionização em altas temperaturas e as colisões de íons, ionizam e excitam os átomos dos analitos. À medida que os íons são gerados no plasma seguem para o analisador de massa, sendo os quadrupolares mais empregados na espectrometria de massas têm sido os. O quadrupolo consiste em quatro hastes cilíndricas que, funcionam como filtros de massa que permitem apenas a passagem de íons com certa razão massa/carga (m/z). Os instrumentos quadrupolares permitem tipicamente a detecção em níveis ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ ⁵⁰.

A capacidade multielementar e ultra tracial certamente são as principais vantagens do ICP-MS em relação às demais técnicas. Ela permite a quantificação de espécies que podem chegar até a níveis de partes por trilhão (ng L^{-1}) mesmo quando um determinado elemento está distribuído em um número maior de espécies, denotando sua alta sensibilidade. Também é uma técnica de rápida detecção e ampla faixa dinâmica, além de produzir espectros mais simples, fáceis de interpretar sendo uma técnica seletiva e específica para determinados elementos químicos ⁵¹.

2.1.1 O Uso de Ferramentas de Análise Exploratória na Avaliação da Qualidade de Águas Naturais

A análise exploratória de dados é muito utilizada para a avaliação estatística dos dados químicos, pois com eles é possível correlacionar diversas variáveis em um único gráfico e identificar informações relevantes para a discriminação das amostras perante o conjunto de dados ⁵³. Muitos trabalhos têm utilizado esta ferramenta quimiométrica para caracterização, investigação das fontes, verificação da distribuição espaço-temporal e das correlações entre

metais em matrizes ambientais diversas como, águas superficiais, subterrâneas, sedimentos e biota.

Zhao et al.⁵⁴ utilizaram PCA e HCA para discriminar as fontes de poluentes no lago Baiyangdian, na China. Em seus estudos 21 parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, condutividade elétrica, sólidos totais suspensos, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e metais e metaloides (As, Cr, Pb, Na, K, Ca e Mg) foram monitorados mensalmente por um período de 2 anos. Observou-se a formação de 5 agrupamentos permitindo a classificação das amostras de acordo com a sua distribuição espacial, em porção norte (agrupamento 1), leste (agrupamento 2), centro (agrupamento 3) e oeste (agrupamento 4 e 5) do lago. Permitindo também a discriminação dos grupos pelos níveis e fontes de poluição. As amostras que compreendiam a porção norte do lago foram considerados altamente poluídas, com altas taxas de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), refletindo seu grau de eutrofização, a origem foi atribuída à descarga de esgoto doméstico e efluentes industriais da cidade de Baoding num rio, localizado a montante do lago. A porção leste considerada ligeiramente contaminada e origem atribuída principalmente ao esgoto doméstico. O centro do lago considerado menos poluído. A porção oeste como moderadamente contaminada e a origem foi atribuída principalmente ao esgoto doméstico e água residual agrícola. Os metais tóxicos, como Cr e Pb, estavam abaixo do limite de detecção (0,004 mg/L for Cr e 0,01 mg L⁻¹ for Pb) em todas as amostras.

Técnicas de exploração de dados (PCA e HCA) foram utilizadas para investigar as variações espaço/temporal e identificar os principais contaminantes e as potenciais fontes de poluição do rio Sanghua em Harbin, na China⁵⁵. Três agrupamentos foram verificados permitindo a distribuição das amostras em regiões de poluição baixa (BP), moderada (MP) e alta (AP). Nessas regiões os principais poluentes e origens foram contaminantes orgânicos, decorrentes de atividades agrícolas, pecuária e esgoto doméstico e metais como Cr, Zn, Pb e metaloides como As decorrentes de atividade industrial e da deposição geológica.

Técnicas de análise exploratória de dados também foi utilizada para avaliar a contaminação por metais em águas de um porto fortemente industrializado no Sul de Taiwan⁵⁶. Foram determinados oito metais (Cr, Cd, As, Zn, Hg, Cu e Pb) em dezesseis amostras de água por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG AAS). Os elementos Cd e Hg estavam abaixo do limite de detecção. Os teores de As e Cr foram considerados baixos, enquanto

que, os teores de Zn, Cu e Pb foram considerados elevados, variando entre 0,2–0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, entre 9,2 e 72,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn e entre 0,8 e 12,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu. As PCA e HCA permitiram correlacionar a contaminação devida a diferentes fontes, influenciados por mecanismos internos e externos ao porto: a concentração média mais elevada de Zn localizava-se numa região próxima à construção naval e indústrias de petróleo e aço; o Cu decorrente de efluentes industriais e esgoto doméstico; e o Pb decorrente de águas residuais do transporte de carvão de coque e atividades de pesca. Predominantemente as principais fontes dos metais foram atribuídas ao lançamento de efluentes industriais não tratados e esgoto doméstico.

Foi avaliada a poluição por metais nas águas superficiais e subterrâneas na Zona industrial de Patancheru no distrito de Medak, na Índia⁵⁷. Treze parâmetros foram determinados incluindo os elementos traço (B, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Sr, Ba e Pb) em 53 pontos de amostragem por ICP-MS. A técnica exploratória mostrou que a contaminação das águas superficiais estavam influenciando fortemente na qualidade da água subterrânea na área estudada. Foi também possível observar padrões de migração de metais tóxicos liberados para o meio ambiente presentes nos efluentes não tratados pelas indústrias e pela estação de tratamento de efluentes (ETE) de Patancheru, indicando as fontes pontuais de poluição. Sr, Ba, Co, Ni e Cr foram associados a origens mistas com contribuição similar de fontes antropogênicas e geogênicas. Enquanto, os elementos Fe, Mn, As, Pb, Zn, B e Co foram derivados de atividades antropogênicas (industriais e agrícolas). A ETE foi responsável pelo incremento nos teores dos metais determinados nas águas superficiais e subterrâneas. Tal fato foi confirmado pela alta concentração de todos os metais tóxicos determinados nas áreas adjacentes à ETE.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

- Determinar e avaliar os teores de constituintes inorgânicos (metais e metaloides) em amostras de águas superficiais do rio Capivara.

2.2.2 Objetivos Específicos

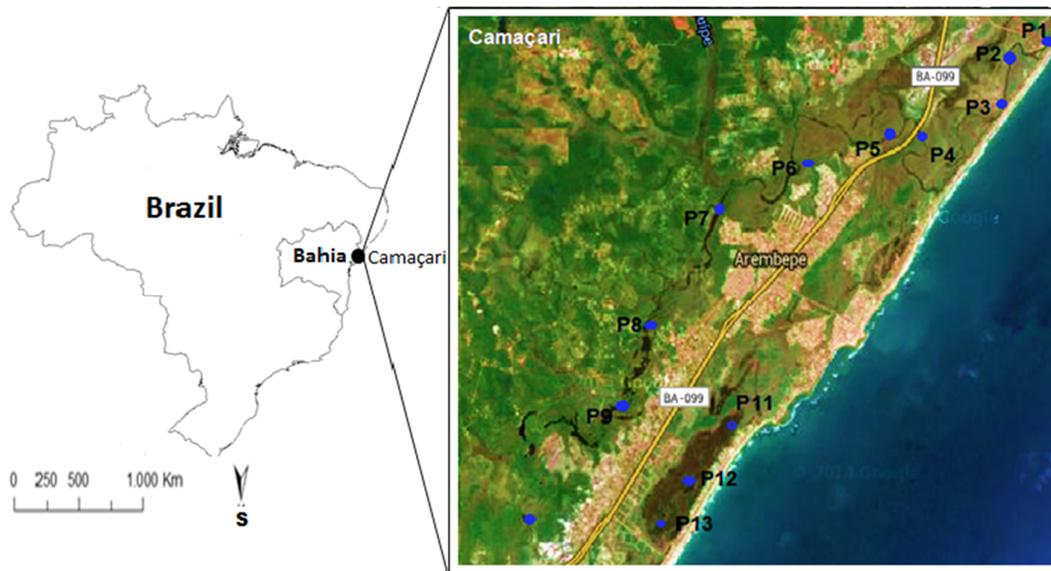
- Determinar as concentrações dos metais: bário (Ba), cobre (Cu), ferro (Fe), chumbo (Pb), níquel (Ni) e vanádio (V) e dos metaloides: arsênio (As) e antimônio (Sb) em amostras de água do rio Capivara empregando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS);
- Determinar as características físico-químicas como temperatura (T), pH, condutividade elétrica (EC), potencial redox (ORP), turbidez e sólidos dissolvidos totais (TDS) nas amostras de água do rio Capivara;
- Verificar se a sazonalidade (período seco e chuvoso) interfere na distribuição dos metais e nos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais do rio;
- Comparar os teores encontrados com os valores máximos estabelecidos pela Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA;
- Avaliar os resultados obtidos através de ferramentas de análise exploratória de dados como PCA e/ou HCA.

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 Coleta, Transporte e Armazenamento das Amostras

Para a escolha dos períodos e pontos de coleta das amostras de água foram levadas em consideração as diversidades territoriais e sazonais da região, O rio está localizado numa região pantanosa e de planícies inundáveis, por isso seu volume é influenciado pelos índices pluviométricos, havendo períodos de aumento do nível das águas no inverno e estiagem no verão. Desta forma, estas duas estações foram escolhidas para coleta das amostras, sendo a primeira coleta realizada no mês de agosto 2013 e a segunda em fevereiro de 2014 correspondendo ao período chuvoso e seco, respectivamente. Doze pontos de amostragem foram escolhidos, conforme Figura 3. Os pontos P1 a P9 localizam-se em diferentes partes representativas do rio e os pontos P11 a P13 referem-se as amostras coletadas numa lagoa localizada próxima ao rio.

Figura 3 - Descrição dos pontos de amostragem das águas superficiais do rio Capivara.



Foram obtidas no total 24 amostras de água, coletadas das margens direita e esquerda do rio. Estas foram armazenadas em frascos de polipropileno, previamente descontaminados com solução de ácido nítrico 10% v v⁻¹ durante 12 h e lavados com água deionizada. As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e acidificadas com ácido nítrico

a 2% v v⁻¹ in situ, Em seguida foram mantidas sobre refrigeração até transporte para o laboratório onde foram estocadas em refrigeradores ⁵⁸.

2.3.2 Medidas dos Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros físico-químicos como temperatura (T), pH, condutividade elétrica (EC), potencial redox (ORP), turbidez e sólidos dissolvidos totais (TDS) foram medidos in situ com uso de sonda multiparâmetros (marca HORIBA, modelo U-52). O instrumento foi previamente calibrado contra solução padrão fornecida pelo fabricante.

2.3.3 Análise Dos Metais E Metaloides

Para a determinação das concentrações dos metais nas amostras de água, utilizou-se um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca Thermo Fisher Scientific (Bremen, Alemanha), modelo iCAP Qc, equipado com célula de colisão e de reação, cones de amostragem e skimmer de níquel, câmara de nebulização ciclônica de duplo passo (“baffled”) de quartzo, nebulizador concêntrico de Teflon® (FPA-ST), Peltier, injetor de tubo de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno, amostrador automático marca CETAC, modelo ASX 520 (CETAC Technologies, Omaha, Nebraska, USA) e software operacional Qtegra (versão 1.5.1189.1) para a aquisição dos dados, As condições de operação do equipamento foram: 1550 W de potência radiofrequência, 14 L min⁻¹ de vazão de gás no plasma, 0,80 L min⁻¹ de vazão de gás auxiliar, 1,0 L min⁻¹ de vazão de gás do nebulizador, dwell time de 10 ms e 1 canal por unidade de massa. Os elementos foram determinados na forma dos isótopos ⁵¹V, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ¹²¹Sb, ¹³⁵Ba, ²⁰⁸Pb e ⁷⁵As e foram determinados em modo “padrão” (Standard) e em modo “discriminação de energia” (KED – Kinnetic Energy Discrimination). Para correção de interferências de transporte na introdução da amostra e de ionização, foi realizada a padronização interna com a adição e monitoramento dos isótopos ⁴⁵Sc, ⁷³Ge, ¹⁰³Rh e ²⁰⁵Tl, todos na concentração final de 5 µg L⁻¹.

As determinações dos analitos foram realizadas utilizando curvas analíticas de calibração com oito soluções-padrão para a calibração e a quantificação foi realizada por interpolação. As soluções foram geradas a partir de diluição de soluções-padrão estoque mono elementares SpecSol de concentração igual a 1.000 mg L⁻¹ (Quimlab Química & Metrologia®, Jardim Califórnia, Jacareí, São Paulo, Brasil), até obtenção das concentrações desejadas utilizando água deionizada obtida de um sistema Milli-Q®, modelo Direct 8 (Merck Millipore, Billerica, Massachusetts, EUA).

A validação do método foi realizada aplicando o mesmo à determinação dos analitos a partir de análise do material de referência certificado SLRS-4 – River Water Reference Material

for Trace Metals (National Research Council Canada, Institute for National Measurement Standards, Ottawa, Ontario, Canada).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Validação Do Método Analítico

Para a determinação dos constituintes inorgânicos nas amostras de água por ICP-MS pelo método proposto foram consideradas as seguintes figuras de méritos: a linearidade, a faixa dinâmica linear, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão. Os resultados encontrados a partir das curvas analíticas estão apresentados na Tabela 4. Os coeficientes de correlação (R^2) são iguais ou superiores a 0,9990, o que implica na linearidade das curvas conforme condições recomendadas pela IUPAC ⁵⁹.

Tabela 4 - Valores de coeficiente angular, Coeficiente de correlação (R^2) e faixa dinâmica linear obtidas por ICP-MS.

| Elemento | Coeficiente angular (a) | R^2 | Faixa dinâmica ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|----------|-------------------------|--------|---|
| V | 26255 | 0,9999 | 0-50 |
| Ni | 2924 | 0,9999 | 0-50 |
| Cu | 23166 | 0,9999 | 0-50 |
| Sb | 39219 | 0,9999 | 0-50 |
| Ba | 9045 | 0,9999 | 0-50 |
| Pb | 364193 | 0,9990 | 0-50 |
| As | 20474 | 0,9990 | 0-50 |
| Fe | 12117 | 0,9998 | 0-2000 |

Na Tabela 4, estão apresentados os limites de detecção (LD) e quantificação obtidos para cada analito conforme as recomendações da IUPAC ⁵⁹. A precisão do método utilizado na determinação dos metais foi expressa como desvio padrão relativo (RSD), os valores variaram entre 1,01 e 5,20%, como mostra Tabela 5.

Tabela 5 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e desvio padrão (RSD) para determinação dos analitos por ICP-MS.

| Elemento | LD* µg L ⁻¹ | LQ** µg L ⁻¹ | RSD% (n=10) |
|----------|---------------------------|----------------------------|----------------|
| V | 0,008 | 0,02 | 4,11 |
| Ni | 0,1 | 0,5 | 2,35 |
| Cu | 0,2 | 0,8 | 5,20 |
| Sb | 0,003 | 0,01 | 1,06 |
| Ba | 0,05 | 0,2 | 4,30 |
| Pb | 0,006 | 0,02 | 1,01 |
| As | 0,007 | 0,02 | 1,11 |
| Fe | 2,7 | 8,9 | 1,55 |

* Limite de detecção (3s/b)

**Limite de quantificação (10s/b);

A exatidão foi confirmada pela determinação dos analitos em material de referência certificado de água de rio (SLRS-4) e teste de adição/recuperação. As concentrações obtidas pelo SLRS-4 estavam em acordo com os valores de concentração certificados conforme pode ser verificado na Tabela 6. Os resultados obtidos foram comparados aplicando-se o teste *t-Student* para cada um dos elementos com nível de confiança de 95%, onde $t_{calculado}$ apresentou-se sempre menor que o $t_{tabelado}$. Logo, não houve diferença significativa entre os valores certificados e os valores encontrados para os elementos estudados presentes no material de referência certificado.

Tabela 6 - Resultados obtidos para o material de referência certificado de água de rio (SLRS-4) e para os testes de adição/recuperação (n =3).

| Elemento | Valor encontrado µg L ⁻¹ | Valor certificado µg L ⁻¹ | Recuperação % |
|----------|--|---|------------------|
| V | 0,31±0,01 | 0,32±0,03 | 103 |
| Ni | 0,61±0,06 | 0,67±0,08 | 98 |
| Cu | 1,74±0,06 | 1,81±0,08 | 99 |
| Sb | 0,26±0,02 | 0,23±0,04 | 101 |
| Ba | 12,1±0,4 | 12,2±0,6 | 104 |
| Pb | 0,089±0,003 | 0,086±0,007 | 93 |
| As | 0,75±0,04 | 0,68±0,06 | 102 |
| Fe | 102±1 | 103±5 | 94 |

Os ensaios de adição e recuperação (Spike) consistem na recuperação do analito nas amostras após adição de quantidades conhecidas do mesmo. Foram adicionados $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos para os testes e as recuperações obtidas variaram de 94 a 104%, conforme mostra Tabela 6.

2.4.2 Parâmetros Físico-Químicos *In Situ*

Os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos como, temperatura (T), pH, potencial de oxi-redução (ORP), condutividade elétrica (CE), turbidez e sólidos totais (STD) para os períodos chuvoso e seco encontram-se nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Foram obtidas nas amostras de água do rio Capivara no período chuvoso valores médios de pH igual a 7; 196 mV para potencial redox, $0,110 \text{ mS cm}^{-1}$ para condutividade elétrica; 8,6 NTU para turbidez; e 72 mg L^{-1} para os sólidos totais dissolvidos. E no período seco valores médios de pH igual a 6; 162 mV para potencial redox; $0,122 \text{ mS cm}^{-1}$ para condutividade elétrica; 27,5 NTU para turbidez e 80 mg L^{-1} para os sólidos totais dissolvidos.

A Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA ⁶⁰ dispõe sobre a classificação dos corpos de água de jurisdição nacional bem como suas diretrizes ambientais, condições e padrões de lançamento de efluentes. As amostras de água doce são classificadas em 4 categorias (classes 1 a 4), de acordo com seu uso e potenciais riscos à saúde humana. Baseada nesta classificação, as águas do rio Capivara foram categorizadas como de Classe II, ou seja, suas "águas são destinadas ao abastecimento público após tratamento convencional, proteção à comunidade aquática, recreação de contato primário (natação), irrigação de hortaliças e atividades de pesca". Na Tabela 9 tem-se a comparação entre os valores médios, mínimos e máximos obtidos para os parâmetros físico-químicos (nos períodos chuvoso e seco) e os valores estabelecidos pela Resolução nº357 do CONAMA.

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos obtidos no período chuvoso para as 24 amostras de água do rio Capivara: temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE), potencial redox (ORP), turbidez e sólidos totais dissolvidos (STD).

| AMOSTRAS | PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS | | | | | |
|----------|----------------------------|----|-----------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| | T °C | pH | ORP mV | CE mS cm ⁻¹ | Turbidez NTU | STD mg L ⁻¹ |
| R1.1 | 27 | 6 | 128 | 0.064 | 3.1 | 41 |
| R1.2 | 27 | 6 | 153 | 0.042 | 5.9 | 25 |
| R2.1 | 29 | 6 | 221 | 0.092 | 5.3 | 60 |
| R2.2 | 28 | 6 | 168 | 0.094 | 3.3 | 62 |
| R3.1 | 30 | 7 | 204 | 0.106 | 2.7 | 69 |
| R3.2 | 29 | 7 | 218 | 0.106 | 7 | 68 |
| R4.1 | 30 | 7 | 184 | 0.106 | 3 | 68 |
| R4.2 | 30 | 7 | 199 | 0.108 | 3 | 70 |
| R5.1 | 28 | 7 | 84 | 0.092 | 17 | 59 |
| R5.2 | 29 | 7 | 93 | 0.086 | 16 | 62 |
| R6.1 | 30 | 8 | 121 | 0.111 | 6.7 | 70 |
| R6.2 | 28 | 8 | 167 | 0.123 | 8.7 | 80 |
| R7.1 | 27 | 8 | 103 | 0.058 | 4.6 | 57 |
| R7.2 | 28 | 8 | 163 | 0.093 | 3.9 | 60 |
| R8.1 | 27 | 8 | 145 | 0.074 | 4.1 | 46 |
| R8.2 | 28 | 8 | 186 | 0.039 | 3.1 | 25 |
| R9.1 | 28 | 7 | 193 | 0.086 | 2.9 | 56 |
| R9.2 | 27 | 7 | 210 | 0.088 | 3.1 | 57 |
| R11.1 | 27 | 7 | 300 | 0.196 | 6.7 | 127 |
| R11.2 | 28 | 6 | 298 | 0.200 | 6.5 | 130 |
| R12.1 | 28 | 6 | 315 | 0.182 | 5.8 | 118 |
| R12.2 | 27 | 6 | 311 | 0.180 | 6.0 | 117 |
| R13.1 | 26 | 7 | 308 | 0.204 | 13 | 132 |
| R13.2 | 26 | 7 | 301 | 0.197 | 17 | 127 |

Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos obtidos no período seco para as 24 amostras de água do rio Capivara: temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE), potencial redox (ORP), turbidez e sólidos totais dissolvidos (STD).

| Amostras | PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS | | | | | |
|----------|----------------------------|----|-----------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| | T °C | pH | ORP mV | CE mS cm ⁻¹ | Turbidez NTU | STD mg L ⁻¹ |
| V1.1 | 31 | 6 | 156 | 0.134 | 58.9 | 87 |
| V1.2 | 30 | 6 | 153 | 0.058 | 58.9 | 35 |
| V2.1 | 31 | 6 | 162 | 0.115 | 46.7 | 75 |
| V2.2 | 31 | 6 | 137 | 0.105 | 39 | 66 |
| V3.1 | 31 | 6 | 221 | 0.078 | 35.4 | 53 |
| V3.2 | 31 | 6 | 201 | 0.085 | 27.7 | 48 |
| V4.1 | 30 | 6 | 181 | 0.090 | 23.7 | 65 |
| V4.2 | 31 | 6 | 183 | 0.079 | 27.5 | 55 |
| V5.1 | 30 | 6 | 204 | 0.049 | 30.8 | 58 |
| V5.2 | 31 | 6 | 187 | 0.089 | 21.9 | 54 |
| V6.1 | 29 | 6 | 193 | 0.131 | 15.9 | 85 |
| V6.2 | 31 | 6 | 202 | 0.117 | 14.7 | 75 |
| V7.1 | 29 | 6 | 223 | 0.142 | 23 | 90 |
| V7.2 | 31 | 6 | 214 | 0.155 | 23.2 | 100 |
| V8.1 | 29 | 6 | 216 | 0.144 | 32.1 | 70 |
| V8.2 | 31 | 6 | 215 | 0.123 | 24.4 | 76 |
| V9.1 | 29 | 6 | 204 | 0.113 | 22.2 | 71 |
| V9.2 | 29 | 6 | 208 | 0.099 | 22 | 61 |
| V11.1 | 27 | 6 | 113 | 0.103 | 16.2 | 122 |
| V11.2 | 27 | 6 | 71 | 0.173 | 18.4 | 11 |
| V12.1 | 27 | 6 | 60 | 0.246 | 16.1 | 16 |
| V12.2 | 26 | 6 | 54 | 0.146 | 19.2 | 88 |
| V13.1 | 27 | 6 | 92 | 0.21 | 18.2 | 135 |
| V13.2 | 27 | 6 | 90 | 0.218 | 19.1 | 140 |

Tabela 9 - Comparação entre os valores médios, mínimos e máximos obtidos para os parâmetros físico químicos nos períodos chuvoso e seco e os valores estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA.

| | | STD (mg L ⁻¹) | Turbidez NTU | pH |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------|
| Rio Capivara Min-Max | Período Seco | 82 16-140 | 26.4 14.7-58.9 | 6 |
| | Período Chuvoso | 74 25-132 | 6.56 2.7-36 | 6-8 |
| Resolução 357 CONAMA | Água doce Classe II | 500 | 100 | 6-9 |

2.4.3 Metais Dissolvidos

As concentrações de Ba, Cu, Fe, Pb, Ni, V, As e Sb foram determinadas nas 24 amostras de água do rio por ICP-MS. As concentrações desses elementos para os períodos chuvoso e seco, expressas em µg L⁻¹, estão expostas nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 - Concentração de metais e metaloides nas 24 amostras de águas superficiais do rio Capivara no período chuvoso (expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$).

| Amostras | V $\mu\text{g L}^{-1}$ | Ni $\mu\text{g L}^{-1}$ | Cu $\mu\text{g L}^{-1}$ | Sb $\mu\text{g L}^{-1}$ | Ba $\mu\text{g L}^{-1}$ | Pb $\mu\text{g L}^{-1}$ | As $\mu\text{g L}^{-1}$ | Fe $\mu\text{g L}^{-1}$ |
|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| R1-1 | 0.122±0.008 | 1.761±0.137 | 1.004±0.03 | 0.015±0.004 | 9.7 ± 0.1 | 0.666±0.021 | 0.376±0.048 | 409±7 |
| R1-2 | 0.079±0.005 | < LQ | < LQ | < LQ | 10 ± 0.4 | 0.210±0.002 | 0.279±0.023 | 270±1 |
| R2-1 | 0.128±0.013 | 1.041±0.134 | 1.213±0.032 | 0.026±0.006 | 8.8 ± 0.3 | 1.851±0.025 | 0.336±0.017 | 413±5 |
| R2-2 | 0.113±0.007 | 1.062±0.055 | < LQ | 0.023±0.002 | 8.5 ± 0.3 | 1.372±0.075 | 0.352±0.019 | 461±5 |
| R3-1 | 0.184±0.014 | 0.722±0.033 | < LQ | 0.025±0.003 | 6.9 ± 0.4 | 1.916±0.038 | 0.410±0.025 | 654±4 |
| R3-2 | 0.152±0.007 | < LQ | < LQ | 0.015±0.003 | 6.6 ± 0.2 | 0.939±0.016 | 0.395±0.039 | 688±6 |
| R4-1 | 0.131±0.009 | < LQ | < LQ | 0.014±0.001 | 6.4 ± 0.1 | 4.167±0.341 | 0.379±0.031 | 483±3 |
| R4-2 | 0.109±0.009 | 0.809±0.007 | 2.36±0.047 | 0.024±0.003 | 6.6 ± 0.3 | 1.307±0.025 | 0.354±0.023 | 339±2 |
| R5-1 | 0.128±0.004 | 0.574±0.039 | < LQ | 0.017±0.003 | 8.5 ± 0.2 | 0.716±0.019 | 0.336±0.035 | 411±1 |
| R5-2 | 0.082±0.007 | < LQ | < LQ | 0.015±0.002 | 8.4 ± 0.1 | 1.184±0.037 | 0.299±0.017 | 144±2 |
| R6-1 | 0.235±0.015 | 1.001±0.015 | 1.44±0.041 | 0.024±0.002 | 4.2 ± 0.1 | 1.421±0.026 | 0.385±0.003 | 532±7 |
| R6-2 | 0.182±0.01 | 0.83±0.026 | < LQ | 0.017±0.002 | 4.3 ± 0.1 | 1.161±0.009 | 0.411±0.02 | 297±2 |
| R7-1 | 0.173±0.006 | < LQ | < LQ | 0.012±0.001 | 11 ± 0.2 | 1.027±0.017 | 0.361±0.048 | 382±4 |

| | | | | | | | | |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|---------|
| R7-2 | 0.079±0.006 | < LQ | < LQ | 0.014±0.002 | 12 ± 0.1 | 0.957±0.024 | 0.323±0.015 | 166±2 |
| R8-1 | 0.12±0.008 | 0.479±0.07 | < LQ | < LQ | 11 ± 0.1 | 5.755±0.251 | 0.273±0.017 | 275±2 |
| R8-2 | 0.086±0.011 | 0.934±0.105 | 0.928±0.024 | 0.034±0.003 | 12.2 ± 0.4 | 1.486±0.016 | 0.275±0.021 | 86±1 |
| R9-1 | 0.237±0.02 | 1.431±0.05 | 2.846±0.028 | 0.033±0.003 | 11 ± 0.3 | 3.401±0.11 | 0.353±0.025 | 293±3 |
| R9-2 | 0.46±0.011 | 0.856±0.036 | 2.54±0.033 | 0.042±0.001 | 11 ± 0.2 | 6.124±0.212 | 0.392±0.033 | 520±3 |
| R11-1 | 0.421±0.019 | 0.353±0.024 | < LQ | 0.029±0.003 | 3.8 ± 0.1 | 1.020±0.045 | 0.637±0.023 | 728±3 |
| R11-2 | 0.393±0.014 | 0.233±0.022 | < LQ | 0.017±0.002 | 3.2 ± 0.1 | 2.510±0.06 | 0.413±0.037 | 755±10 |
| R12-1 | 0.361±0.006 | 1.489±0.116 | 1.167±0.051 | 0.023±0.004 | 3.2 ± 0.1 | 0.949±0.008 | 0.399±0.045 | 801±31 |
| R12-2 | 0.46±0.019 | 3.495±0.106 | 1.486±0.033 | 0.036±0.002 | 4.7 ± 0.1 | 1.320±0.024 | 0.614±0.038 | 778±13 |
| R13-1 | 0.392±0.013 | 1.429±0.012 | < LQ | 0.021±0.005 | 5.0 ± 0.1 | 0.512±0.021 | 0.388±0.036 | 1131±11 |
| R13-2 | 0.598±0.011 | 1.299±0.111 | 1.767±0.033 | 0.029±0.003 | 2.7 ± 0.1 | 0.678±0.019 | 0.286±0.031 | 393±13 |

Tabela 11 - Concentração de metais e metaloides nas 24 amostras de águas superficiais do rio Capivara no período seco (expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$).

| Amostras | V | Ni | Cu | Sb | Ba | Pb | As | Fe |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| V1.1 | 0.637±0.034 | 0.609±0.036 | 1.04±0.05 | 0.012±0.002 | 13.3±0.2 | 0.219±0.003 | 0.479±0.010 | 321±1 |
| V1.2 | 0.207±0.012 | < LQ | 1.28±0.143 | 0.012±0.002 | 12.6±0.1 | 0.196±0.001 | 0.512±0.003 | 356±3 |
| V2.1 | 0.231±0.008 | < LQ | 1.01±0.011 | 0.012±0.002 | 13.7±0.1 | 0.415±0.016 | 0.423±0.009 | 330±3 |
| V2.2 | 0.207±0.008 | < LQ | < LQ | < LQ | 13.0±0.1 | 0.100±0.001 | 0.391±0.018 | 344±1 |
| V3.1 | 0.143±0.005 | 0.688±0.013 | < LQ | 0.027±0.001 | 14.2±0.1 | 0.321±0.007 | 0.367±0.019 | 449±4 |
| V3.2 | 0.108±0.006 | 0.611±0.005 | 1.13±0.008 | 0.015±0.002 | 14.2±0.2 | 0.669±0.004 | 0.359±0.012 | 407±5 |
| V4.1 | 0.114±0.006 | < LQ | < LQ | 0.012±0.002 | 13.7±0.2 | 0.128±0.003 | 0.364±0.013 | 411±5 |
| V4.2 | 0.102±0.004 | < LQ | < LQ | 0.012±0.001 | 13.8±0.1 | 0.701±0.005 | 0.345±0.008 | 380±4 |
| V5.1 | 0.114±0.008 | < LQ | < LQ | 0.028±0.002 | 12.5±0.1 | 0.090±0.001 | 0.546±0.012 | 281±1 |
| V5.2 | 0.121±0.005 | < LQ | < LQ | 0.024±0.001 | 13.1±0.2 | 0.076±0.003 | 0.554±0.009 | 351±1 |
| V6.1 | 0.137±0.01 | < LQ | < LQ | < LQ | 10.9±0.1 | 0.067±0.002 | 0.486±0.016 | 386±4 |
| V6.2 | 0.101±0.003 | 0.516±0.026 | 0.868±0.001 | < LQ | 10.8±0.1 | 0.147±0.001 | 0.456±0.011 | 198±3 |

| | | | | | | | | |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|-------|
| V7.1 | 0.149±0.003 | < LQ | 2.19±0.019 | 0.020±0.003 | 10.3±0.1 | 0.210±0.003 | 0.48±0.012 | 387±6 |
| V7.2 | 0.174±0.006 | < LQ | 1.98±0.003 | 0.022±0.004 | 10.5±0.1 | 0.133±0.013 | 0.505±0.013 | 282±3 |
| V8.1 | 0.156±0.001 | < LQ | < LQ | 0.017±0.001 | 9.79±0.2 | 0.082±0.003 | 0.448±0.026 | 378±5 |
| V8.2 | 0.133±0.002 | < LQ | < LQ | 0.031±0.002 | 10.4±0.1 | 0.082±0.003 | 0.468±0.011 | 288±1 |
| V9.1 | 0.086±0.005 | 0.581±0.008 | < LQ | 0.026±0.002 | 12.2±0.1 | 0.072±0.002 | 0.521±0.006 | 263±5 |
| V9.2 | 0.086±0.004 | 0.479±0.023 | < LQ | 0.019±0.003 | 12.4±0.2 | 0.177±0.003 | 0.518±0.014 | 307±5 |
| V11.1 | 0.927±0.006 | 1.164±0.055 | 2.49±0.036 | 0.014±0.001 | 5.5±0.1 | 0.345±0.003 | 0.311±0.029 | 497±2 |
| V11.2 | 0.933±0.021 | 1.481±0.011 | 2.44±0.022 | 0.011±0.001 | 5.4±0.1 | 0.337±0.002 | 0.337±0.025 | 488±5 |
| V12.1 | 1.19±0.012 | 0.777±0.012 | 1.73±0.003 | 0.013±0.002 | 3.02±0.2 | 0.127±0.002 | 0.364±0.019 | 317±4 |
| V12.2 | 1.29±0.010 | < LQ | 1.49±0.003 | < LQ | 3.12±0.2 | 0.088±0.012 | 0.342±0.032 | 317±4 |
| V13.1 | 0.905±0.009 | 0.749±0.007 | 4.621±0.013 | < LQ | 10.3±0.2 | 0.428±0.003 | 0.355±0.011 | 404±5 |
| V13.2 | 0.916±0.011 | 0.837±0.015 | 5.06±0.001 | < LQ | 10.1±0.1 | 1.045±0.002 | 0.211±0.028 | 332±5 |

2.4.4 Análise Exploratória Dos Dados

A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para avaliação dos resultados obtidos. A matriz de dados (48x14) foi gerada dispendo às amostras de água (48) em linhas e as informações referentes às variáveis (14), como a concentração dos constituintes inorgânicos (V, Ni, Cu, Sb, Ba, Pb, As e Fe) e a parâmetros físico-químicos (temperatura (T), pH, potencial de oxidação (ORP), condutividade elétrica (EC), turbidez (Tb) e sólidos totais dissolvidos (STD)) dispostos em colunas. Devido as diferentes ordens de grandezas e magnitude das variáveis, o pré-processamento utilizado foi o auto escalamento. Neste pré-processamento, centram-se os dados na média e divide-se cada um pelo desvio padrão, de modo que todas as variáveis obtenham o mesmo peso. Desta forma foi possível atribuir igual importância as variáveis estudadas. Em seguida, os dados foram submetidos à PCA.

Na Tabela 12 estão representados os pesos das variáveis e as variâncias explicadas nas três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3). Foram selecionadas as três primeiras componentes para modelagem dos dados, pois estas apresentaram autovalores superiores a 1, juntas elas descreverem 67% da variância total, logo mais da metade da variância dos dados são descritas.

Tabela 12 - Pesos das variáveis (14) para as três primeiras componentes principais.

| | PC1 | PC2 | PC3 |
|--------------------------------|------------|------------|------------|
| V | 0,681 | -0,544 | 0,306 |
| Ni | 0,593 | 0,159 | -0,254 |
| Cu | 0,463 | -0,301 | 0,406 |
| Sb | 0,190 | 0,496 | -0,525 |
| Ba | -0,843 | -0,085 | 0,075 |
| Pb | 0,219 | 0,704 | 0,160 |
| As | -0,160 | -0,196 | -0,779 |
| Fe | 0,577 | 0,064 | -0,531 |
| T | -0,773 | -0,134 | -0,249 |
| pH | 0,310 | 0,757 | 0,101 |
| ORP | 0,129 | 0,228 | -0,859 |
| CE | 0,747 | -0,535 | -0,112 |
| Turbidez | -0,535 | -0,645 | -0,145 |
| STD | 0,775 | -0,506 | -0,140 |
| Variância Total (%) | 29,14 | 21,13 | 16,81 |
| Variância Acumulada (%) | 29,14 | 50,27 | 67,08 |

Figura 4 - Gráfico de pesos PC1 x PC2 para as 14 variáveis estudadas nas amostras de águas superficiais.

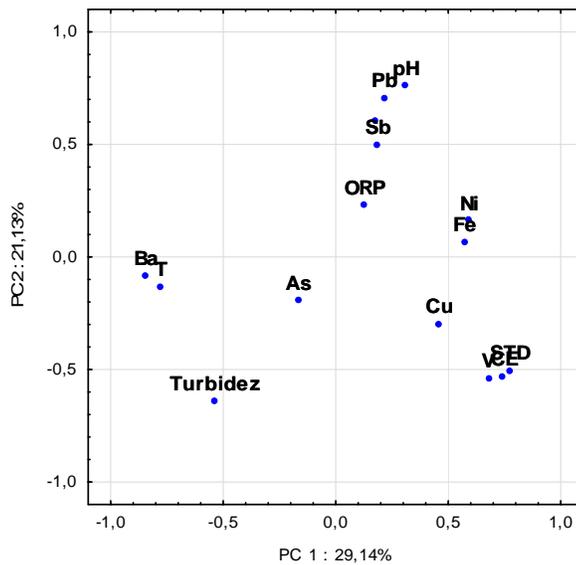
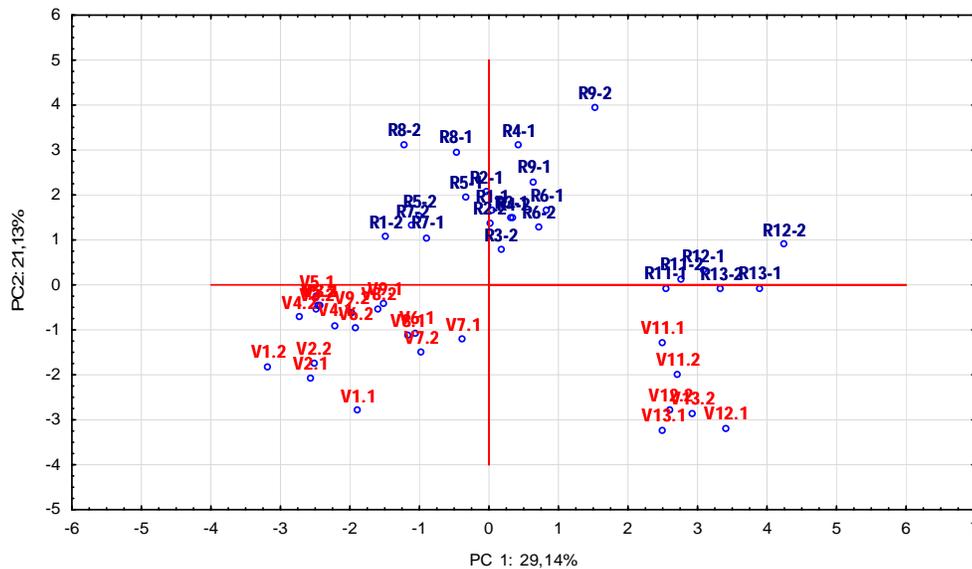


Figura 5 - Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 48 amostras de águas superficiais do rio Capivara referente aos períodos chuvoso (R) e seco (V).



De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12 e no gráfico de pesos das duas primeiras componentes principais (Figura 4), pode-se observar que, em PC1, são acumulados 29% da variância dos dados e as variáveis de maiores pesos absolutos são V, STD, CE, Ba e T. Logo, estas são as variáveis que mais contribuem para discriminação do conjunto de amostras de água do rio e da lagoa nesta PC. Isto demonstra que existe uma correlação entre estes parâmetros físico-químicos e estes elementos na água. Sendo que, as variáveis V, STD, CE possuem correlação negativa com Ba e T. Em PC2, são acumulados 21% da variância dos dados e os elementos pH,

Pb, OD e turbidez são as variáveis que apresentam os maiores pesos absolutos. Sendo que, as variáveis pH, Pb, OD estão negativamente correlacionadas, com a turbidez.

Na Figura 5 está representado o gráfico de escores referente às duas primeiras componentes principais (PC1 x PC2), pode-se verificar a tendência a formação de quatro grupos. Considerando a PC1, pode-se verificar a separação das amostras de rio e lagoa. O grupo de amostras deslocadas para região de escores mais positivos compreendem as amostras de água coletadas na lagoa nos períodos chuvoso e seco (R11-1, R11-2, R12-1, R12-2, R13-1, R13-2 e V11-1, V11-2, V12-1, V12-2, V13-1 e V13-2). Comparando com os dados observados no gráfico de pesos (Figura 1), conclui-se que estas amostras deslocadas para região mais positiva de PC1 apresentam os maiores valores de V, STD, CE e menores valores de Ba e temperatura. A concentração média obtida nestas variáveis nas amostras foram de 0,649 e 6,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para V e Ba e 0,126 g L^{-1} , 0,188 mS cm^{-1} e 27 °C para STD, CE e temperatura, respectivamente. Enquanto o grupo de amostras deslocadas para a região de escores negativos, compreendem as amostras de água de rio dos períodos chuvoso e seco, estas apresentam os maiores valores de Ba e temperatura e menores de V, STD e CE correspondendo a valores médios de 0,155 e 10,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, Fe, V e Ba e 0,062 g L^{-1} , 0,095 mS cm^{-1} e 29 °C para STD, CE e temperatura, respectivamente.

Considerando a PC2 pode-se observar um tendência à separação das amostras por períodos sazonais. As amostras (rio e lagoa) coletadas no período chuvoso (**R**) estão deslocadas para a região de escores positivos, enquanto que as amostras (rio e lagoa) coletadas no período seco (**V**) estão deslocadas para a região de escores negativos. Comparando com o gráfico de pesos (Fig.4) verifica-se que as amostras deslocadas para região de escores positivos, ou seja, amostras do período chuvoso apresentam maiores valores de pH e Pb, e menores valores de turbidez. As amostras deslocadas para região de escores negativos, ou seja, as amostras coletadas no período seco apresentam menores valores de pH e Pb, e maiores valores de turbidez. Correspondendo para as amostras do período chuvoso, valores médios de 6,9, 1,82 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 8,62 NTU para pH, Pb e turbidez, respectivamente. E para as amostras do período seco, valores médios de 5,5; 0,270 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 27,6 NTU para pH, Pb e turbidez, respectivamente.

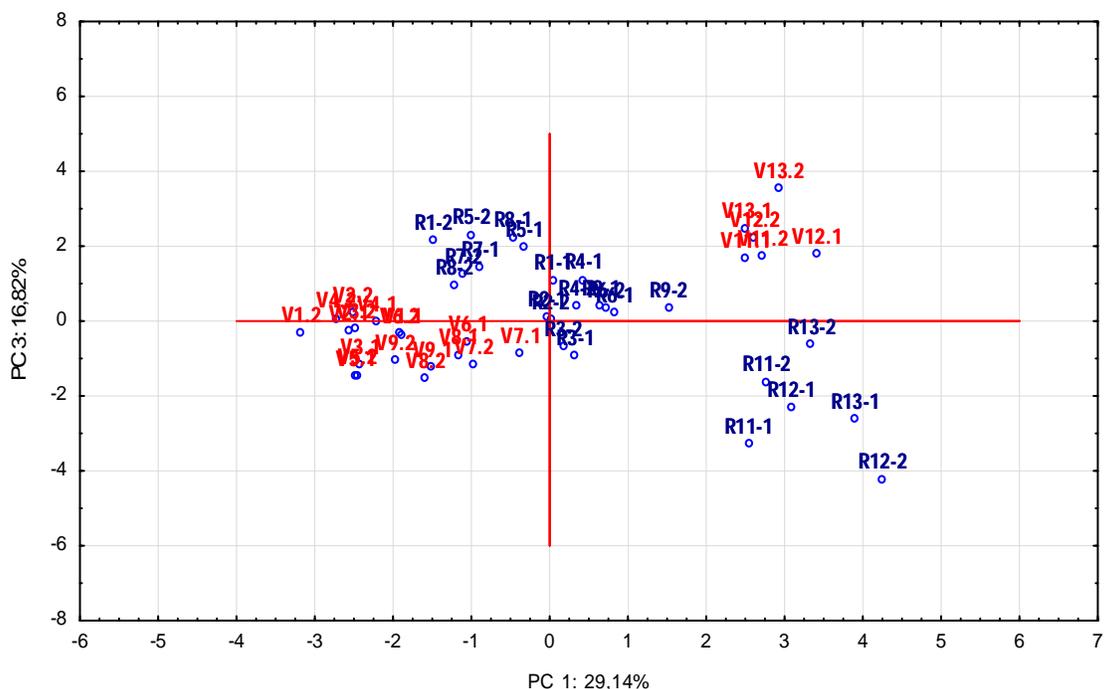
A turbidez ocorre devido à presença de sólidos em suspensão que pode ser de origem natural, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais, microrganismos e erosão do solo) ⁶¹. Os maiores valores de turbidez foram detectados no período seco, tal fato pode ser contribuído à redução do índice

pluviométrico e aumento das taxas de evaporação que podem contribuir para que o ambiente aquático se torne mais concentrado.

Atribuiu-se os elevados valores dos parâmetros físico-químicos CE e STD nas amostras de água da lagoa, ao fato de que, estes parâmetros estão relacionados às concentrações de íons presentes na água, o acúmulo destes costuma ser mais intenso na lagoa. No rio a água flui continuamente para o mar, os sais podem ser mais facilmente dissipados pela correnteza, enquanto na lagoa essa dissipação não é possível, por isso a lagoa também é mais susceptível a contaminação antropogênica ⁶². Quanto as concentrações de V que também apresentou concentração mais elevada nestas amostras podendo ser atribuído ao mesmo fato, mas também despertou a possibilidade em relação à proximidade da lagoa com uma indústria do ramo de pigmentação, que utiliza a ilmenita como principal matéria prima e em uma das etapas do seu processo de produção costumam ser extraídos sais solúveis de Fe, Cr, V dentre outros metais, logo estes são um dos seus possíveis efluentes industriais ⁶³.

Em PC3 são acumuladas aproximadamente 17 % da variância total dos dados. A variável ORP apresentou maior peso absoluto nesta PC. Na Figura 6 está representado o gráfico de escores referente às componentes principais (PC1 x PC3), nenhum agrupamento foi verificado.

Figura 6 - Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 48 amostras de águas superficiais do rio Capivara referente aos períodos chuvoso (R) e seco (V).



2.5 Avaliação Da Qualidade Ambiental

Considerando a legislação brasileira, Resolução nº357 de 2005 do CONAMA ⁶⁰, que dispõe sobre a classificação e das diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, os elementos investigados estão abaixo do limite máximo estabelecido para águas naturais Classe II. Logo, os valores encontrados não sinalizam uma contaminação, conforme mostra Tabela 13.

Tabela 13 - Comparação entre os valores mínimos e máximos dos metais dissolvidos obtidas nas águas superficiais do rio Capivara nos períodos chuvoso e seco e os valores estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA, expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

| | | Concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) | | | | | | | |
|---|-----------|--|------------------|-----------------|-----------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| | | V | Ni | Cu | Sb | Ba | Pb | As | Fe |
| Rio Capivara ^a Min-Max | Seco | 0.09-1.3 | 0.5-5.3 | 0.9-5.1 | 0.01-0.07 | 3.0-15.5 | 0.07-1.0 | 0.2-0.5 | 198-497 |
| | Chuvoso | 0.08-0.6 | 0.5-3.5 | 0.9-2.8 | 0.01-0.04 | 2.7-12.2 | 0.2-6.1 | 0.3-0.6 | 85-1131 |
| Legislação Brasileira ^b | Classe II | 100 ^{b1} | 25 ^{b1} | 9 ^{b2} | 5 | 70 ^{b1} | 10 ^{b1} | 10 ^{b1} | 3000 ^{b2} |

^a Este estudo

^b(Conama res. 357, 2005), ^{b1}fração total, ^{b2}dissolvido
nd (não determinado)

2.6 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

O método empregado para determinação da concentração de Ba, Cu, Fe, Pb, Ni, V, Sb e As por ICP-MS em amostras de águas superficiais do rio Capivara, demonstrou ser satisfatório. O procedimento realizado apresentou exatidão e precisão aceitáveis, evidenciadas por bons percentuais de recuperação, desvios padrões relativos inferiores a 10% e LD e LQ adequados para análise de água natural.

A análise por componentes principais mostrou ser uma ferramenta eficaz na avaliação das amostras de águas superficiais analisadas, permitindo obter a correlação entre os parâmetros físico-químicos e as concentrações de metais e metaloides. O metaloide V apresentou uma correlação positiva com os parâmetros CE e STD e negativa com o Ba e temperatura. Foi possível também a caracterização das amostras por períodos sazonais, as amostras coletadas no período chuvoso apresentaram maiores valores de pH, Pb e menores valores de turbidez em comparação com amostras da estação chuvosa.

Os resultados obtidos para concentrações de Ba, Cu, Fe, Pb, Ni, V e As foram avaliados estando dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para águas naturais Classe II. O rio não mostrou evidências de contaminação pelos elementos determinados. Vale ressaltar a relevância desses dados para a manutenção dos níveis de qualidade da água do rio Capivara e para pesquisas futuras na região.

CAPÍTULO III: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO RIO CAPIVARA

3.0CAPÍTULO III: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM SEDIMENTOS DO RIO CAPIVARA

3.1 INTRODUÇÃO

O sedimento é considerado como um componente essencial e dinâmico das bacias hidrográficas e estuários. Apresenta um papel ecológico crucial, pois abriga diferentes formas de vida, suprindo-as com nutrientes, decorrentes dos processos de sedimentação, podendo assim, afetar indiretamente toda a cadeia alimentar. Essa sedimentação pode ocasionar também no armazenamento de substâncias potencialmente tóxicas. Assim, mesmo que a água superficial atenda aos padrões de qualidade, os sedimentos podem abrigar poluentes, contribuindo para a sua bioacumulação por longos períodos ⁶⁴.

O teor de poluentes, como os metais, em água variam rapidamente devido a sua alta mobilidade. Entretanto, no sedimento seu teor é relativamente estável, podendo ocasionar no registro do histórico da variação de metais ao longo dos anos. Por isso pesquisas visando determinação e avaliação de metais em sedimentos de manguezais ⁶⁵, rios ⁶² e lagos ⁴⁸ são frequentemente desenvolvidas. Muitas delas dedicavam-se apenas na determinação do teor total de metais nos sedimentos empregando métodos de digestão parcial ou total.

Todavia, testes de toxicidade e estudos de especiação química revelaram que a quantificação do teor total de metais em sedimentos é insuficiente para expressar seu potencial tóxico. O fator biodisponibilidade não pode ser negligenciado. A biodisponibilidade expressa à fração de um elemento que está disponível no ambiente para ser utilizada nos processos metabólicos de um organismo. Assim, mesmo que o teor de determinado metal esteja elevado, existe a possibilidade deste estar indisponível para a incorporação a biota, por outro lado, um baixo teor do mesmo metal pode ser mais nocivo, dada a sua facilidade de incorporação aos tecidos ^{64; 66}.

Por isso, os teores de metais tóxicos e a sua biodisponibilidade tem sido utilizados simultaneamente como parâmetros para analisar ou definir os níveis de contaminação ocasionando numa avaliação mais efetiva do ambiente aquático.

3.1.1 A Causa Da Toxicidade Em Sedimentos

O conhecimento da presença e da magnitude da toxicidade dos sedimentos é indispensável, mas certamente, a identificação das substâncias tóxicas é a etapa mais crítica para uma seleção eficaz das opções gerenciamento do ambiente contaminado. Ho e Burgess [4] em publicação recente investigaram as principais causas da toxicidade em sedimentos. Para isso foram analisados os resultados dos últimos 20 anos de trabalhos sobre os métodos de identificação e avaliação da toxicidade ("toxicity identification and evaluations methods" - TIE) em sedimentos. Este visou também determinar se a toxicidade era causada por um único agente tóxico ou por misturas. Os autores os categorizaram em três classes de compostos (orgânico não-iônico, metal catiônico e amônia), concluindo que, dentre estas classes, o maior causador de toxicidade em sedimentos eram os compostos orgânicos não-iônicos. Estes representavam mais da metade dos sedimentos contaminados (63%), sendo que cerca de 42% de todos os estudos indicavam os compostos como única fonte de toxicidade e 28% relatavam como causadora de toxicidade dentro de uma mistura de outras substâncias tóxicas. A segunda maior classe foram os metais catiônicos, representando 35 % dos sedimentos contaminados, dos quais, 16% tinham esses compostos como único agente tóxico e 19% como uma mistura com outras substâncias tóxicas. Menos de 5% dos estudos indicavam a amônia como uma classe de toxicante presente em sedimentos contaminados.

Ho e Burgess [4] da mesma forma categorizaram os sedimentos quanto a sua natureza, proveniente de ambiente marinho ou de água doce, e observaram a mesma tendência: os compostos orgânicos não-iônicos desempenhavam papel predominante na toxicidade dos sedimentos, sem distinção em ambientes de água doce ou marinhos.

Finalmente, no que diz respeito à identificação e avaliação da toxicidade de sedimentos, com base no presente estudo os dois tipos de contaminantes que mais prejudicam ambientes bentônicos e que representam o maior risco ecológico são os contaminantes orgânicos não-iônicos e os metais catiônicos. Dentre os compostos orgânicos não-iônicos identificados nos estudos estavam os pesticidas (piretróides e organofosforados), as bifenilas policloradas (PCBs) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

3.1.2 Metais Em Sedimentos

Os sedimentos são considerados o destino final para muitos poluentes, incluindo os metais. Os metais podem se ligar tanto a fração orgânica dos sedimentos quanto aos oxí-anions disponíveis dando formação a sistemas complexos mistos. Para os metais, quatro processos químicos da água são considerados importantes para ocasionar sua transferência dos sedimentos para a água: a elevação da salinidade, alterações potencial redox, redução do pH e a presença de compostos orgânicos complexantes. Depende também da química do sedimento como quantidades relativas de enxofre e ferro, teor de matéria orgânica e das características do metal.

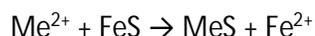
Os íons metálicos podem formar compostos insolúveis com hidróxidos, sulfeto, fosfato e compostos solúveis como cloretos, carbonatos e sulfatos. Além disso, podem ligar-se a vários compostos de oxigênio contendo ferro, como os hidróxidos de óxidos de ferro (FeOOH).

3.1.3 A Biodisponibilidade de Metais em Sedimentos

A formação dos sedimentos decorrem dos processos de erosão e intemperismo de rochas e solos. Conseqüentemente, esses são constituídos de compostos inorgânicos provenientes das rochas como carbonatos, óxidos, silicatos, sulfetos e fosfatos além de materiais orgânicos como algas e bactérias provenientes do ambiente aquático. Os metais presentes nos sedimentos podem ligar-se a todas estas frações, porém suas principais fases ligantes são os óxi-hidróxidos, os carbonatos, o material orgânico e os sulfetos ^{64; 67}.

Em ambientes aquáticos anaeróbicas, os sulfetos são predominantes e conseqüentemente governam a especiação, biodisponibilidade e toxicidade dos metais. A formação dos sulfetos envolvem os processos de oxi-redução regidos pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) na presença de matéria orgânica e em condições físico químicas favoráveis. As BRS promovem a oxidação da matéria orgânica e a redução do sulfato a sulfeto, resultando na mineralização do carbono e na sulfidização dos sedimentos ⁶⁴. Os sulfetos solúveis produzidos interagem com os óxido-hidróxidos de ferro e se transformam em pirita sólida (FeS), forma predominante de sulfeto nos sedimento que é instável do ponto de vista da termodinâmica e da cinética. Essa espécie é capaz de reter o metal disponível na coluna de água e na água intersticial, devida sua forte interação com íons de metais tóxicos divalentes (geralmente Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), dando formação a sulfetos metálicos, conforme reação de substituição da equação abaixo

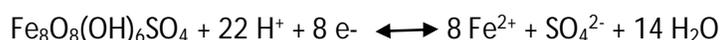
⁶⁸.



O sulfeto metálico é insolúvel, sendo removido da água por precipitação, e é adsorvido pelo material particulado encontrado no fundo dos ecossistemas aquáticos constituindo, reduzindo assim a mobilidade e a atividade bioquímica dos metais tóxicos em água, e tornando os sedimentos em significantes depósitos de metais tóxicos em lagos, rios, estuários e oceanos ^{64; 67}.

Por isso, em regiões fortemente impactadas por efluentes domésticos e industriais podem não ser verificadas uma toxicidade relativa a metais nas águas naturais, se a concentração de sulfeto for bastante elevada, decorrente da diminuição na concentração dos metais solúveis pela precipitação de sulfetos insolúveis.

Os parâmetros físico-químicos, pH, potencial redox e o teor de matéria orgânica controlam diretamente a biodisponibilidade de metais no ambiente aquático. Por exemplo, quando há baixos teores de matéria orgânica biodegradável nos sedimentos (limitante), a taxa de conversão das substâncias oxidadas para reduzidas é menor. E conseqüentemente, menor formação de sulfeto pelas BRS. Enquanto que, em valores de potencial redox inferiores a - 120 mV propiciam a redução de sulfato a sulfeto ^{64; 69}. Regiões com características sulfato-ácidas, formam ambientes anaeróbios naturais onde há a redução dos íons Fe (III) a Fe (II) com conseqüente aumento do pH, que ocasionam no aumento na adsorção dos metais nas partículas mais finas do sedimento, devido à diminuição na concorrência pelos sítios de ligação, entre H⁺ e os cátions metálicos ⁶⁴, segundo a reação:



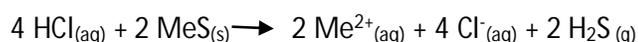
3.1.4 Sulfetos Voláteis Por Acidificação (AVS) E Metais Extraídos Simultaneamente (SEM)

Visando a quantificação das frações sulfetos nas fases lábeis dos sedimentos foi desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) a metodologia dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) termo do inglês "*acid volatile sulfide*" (AVS), que permitem a volatilização dos sulfetos presentes em sedimentos, mediante sua reação com ácido clorídrico a frio, levando a formação de ácido sulfídrico (H₂S) na forma gasosa, que posteriormente são purgados para outro recipiente mediante o uso de um gás inerte. No material restante permaneceriam os metais solúveis lixiviados na fase líquida, recuperados após a filtração do sedimento em membrana porosa (0,45 µm), obtendo-se assim os chamados metais extraídos simultaneamente (MES) do inglês "*simultaneously extracted metals*" (SEM) ⁷⁰.

A metodologia dos SVA e MES é usualmente aplicada para a extração dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn de sedimentos aquáticos, estes foram selecionados devido sua ocorrência e potencial de contaminação ^{64; 68; 70}. Entretanto estudos mostram que metais como Hg, Ag e Cr e metaloides como o As também podem ser avaliados, e teoricamente todos os metais ligados à fase sulfeto ⁷¹.

Além das frações sulfeto acredita-se que aqueles metais adsorvidos em óxidos de ferro ou em carbono orgânico particulado são extraídos nesse processo todavia, os metais ligados às estruturas de silicato e às formas geoquímicas ou minerais mais recalcitrantes da matriz não são recuperados ^{64; 70}. Por isso a metodologia dos SVA e MES é considerada uma boa indicação da biodisponibilidade destes metais às populações bentônicas.

A representação da reação entre o sulfeto metálico e o ácido clorídrico está representada a seguir ⁷⁰.



A reação entre os sulfetos e os íons metálicos ocorre à razão molar 1:1, portanto a expressão matemática abaixo pode ser aplicada ⁷⁰:

$$\frac{\sum \text{MES}}{\text{SVA}} = \frac{\sum (\text{MES Cd} + \text{MES Cu} + \text{MES Ni} + \text{MES Pb} + \text{MES Zn})}{\text{SVA}}$$

Em que, os SVA e MES são expressos convencionalmente $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Essa expressão sofreu algumas modificações e na atualidade os autores substituíram essa razão por uma subtração entre MES e SVA. Além disso, o teor de matéria orgânica também se tornou uma variável indispensável para avaliação da toxicidade de metais, pois após os sulfetos as espécies metálicas tendem a se ligar ao carbono orgânico presente no ambiente aquático ⁶⁷. Por esta razão, e principalmente nos casos em que se tem $\text{MES} > \text{SVA}$ ⁶⁷, passou a ser considerada o fator carbono orgânico (f_{co}) a expressão matemática abaixo:

$$\frac{[(\sum \text{MES}) - \text{SVA}]}{f_{co}}$$

Em que, f_{oc} corresponde à fração percentual em massa de carbono orgânico presente no sedimento.

Sendo assim a avaliação da toxicidade de sedimentos levam em consideração a relação existente entre a concentração de metais, sulfeto e matéria orgânica conforme Tabela 14.

Tabela 14 - Diretrizes da qualidade de sedimentos baseados nas determinações por AVS, MES e f_{CO} ^{64; 67}.

| Relação entre AVS, MÊS e f_{CO} | Previsão de efeitos biológicos |
|---|--|
| $\left[\frac{(\sum MES) - SVA}{f_{CO}} \right] < 130 \mu\text{mol g}^{-1}$ | Baixo risco de efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni, Zn |
| $130 \mu\text{mol g}^{-1} < \left[\frac{(\sum MES) - SVA}{f_{CO}} \right] < 3000 \mu\text{mol g}^{-1}$ | Podem haver efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni, Zn |
| $\left[\frac{(\sum MES) - SVA}{f_{CO}} \right] > 3000 \mu\text{mol g}^{-1}$ | Efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni, Zn são esperados |
| $SVA > 0,0$ | não haverá efeitos biológicos adversos devido a Ag, Hg ou ao Cr |
| $\left[\frac{(\sum MES) - SVA}{f_{CO}} \right]$ quando $SVA \approx 0,0$ | não é conclusiva quanto à toxicidade do Cr |

Na Tabela 15 estão descritos valores típicos de SVA e MES em sedimentos de diferentes localidades. Pode-se observar que a metodologia costuma ser empregada tanto em ambientes de água doce quanto salgada. Observa-se que em regiões de água salgada (estuário, manguezais) foram detectados maiores valores de SVA, pois nesses ambientes geralmente se encontram grandes suprimentos de enxofre e potencial redox bastante negativo caracterizando como um ambiente redutor, capaz de imobilizar uma maior quantidade de metais. Em água doce (rios e lagos), esse suprimento é tipicamente menor, verificando-se SVA mais baixo, conforme mostra Tabela 15. Nota-se também que, tais áreas foram escolhidas devida a diferentes contribuições antrópicas.

Tabela 15 - Valores detectados de SVA e MES em sedimentos de diferentes localidades.

| Região | SVA ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | MES ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|---|--|--|
| Mangue – Baía de Guanabara (RJ) (área impactada) ⁷² | 0,07 - 18,79 | 0,167 |
| Mangue - Baía de Camamu (BA) (área preservada) ⁷³ | 23,57 | 4,31 |
| Baía Portman (Espanha) (refugio de mineração) ⁷⁴ | 47,2 - 510,7 | 16,0 - 144 |
| Hidrobacia Keweenaw, Michigan (EUA) (mineração de Cu) ⁷⁵ | 0,006 - 11,6 | 0,36 - 174 |
| Riacho Mill, região de calcário (EUA) (área preservada) ⁷⁶ | < 0,01 | 0,4 - 0,8 |
| Estuário – Baía de Todos os Santos (rio São Paulo) ⁷⁷ | 1,43 - 2,02 | 0,57 - 2,58 |

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 OBJETIVO GERAL

- Determinar e avaliar a biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Capivara.

3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a biodisponibilidade de cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em sedimentos do rio Capivara utilizando a metodologia sulfetos voláteis por acidificação e metais extraídos simultaneamente (AVS-SEM);
- Determinar os teores totais de metais e metaloides em sedimentos do rio Capivara usando ICP-MS;
- Otimizar e validar um método analítico que permita a determinação dos teores de metais e metaloides em sedimentos utilizando ICP-MS;
- Avaliar através de ferramentas de análise exploratória de dados (PCA e/ou HCA) os teores de metais em sedimento do rio Capivara, visando contribuir com resultados que propiciem a elucidação de fatos que caracterizem possíveis níveis de poluição;
- Avaliar a qualidade do sedimento utilizando as diretrizes internacionais e a Resolução nº 454 de 2012 do CONAMA.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Amostragem

As amostras foram coletadas em fevereiro de 2014 durante o período seco. Os pontos de amostragem são os mesmos apresentados na Figura 4, no capítulo I. As amostras de sedimento de fundo do rio foram coletadas com o auxílio de uma draga de aço inox tipo Van Veen. As amostras foram identificadas e alojadas em sacos plásticos e hermeticamente fechados para que não houvesse contato da amostra com a atmosfera. Todo o material coletado foi refrigerado à 4°C até processamento em laboratório ⁶⁹.

3.3.2 Sulfetos Voláteis Por Acidificação (SVA) - Metais Extraídos Simultaneamente (MES)

A metodologia empregada para análise SVA-MES seguiu os procedimentos da USEPA 821-R-91-100 ⁷⁰, que consistiu na pesagem da amostra de sedimento úmida (1-2 g), condicionada no balão de reação juntamente com 100 mL de água deionizada. O balão foi fechado e a suspensão mantida sob agitação. Em seguida, o sedimento sofreu ataque ácido (20 mL de HCl 6 mol L⁻¹) a frio, sendo submetido a purga constante de gás inerte (N₂), por cerca de 45 min. O H₂S (SVA) liberado na reação sofreu arraste para um tubo receptor, onde foi capturado por uma solução antioxidante, contendo NaOH a 0,5 mol L⁻¹. A suspensão restante do balão foi filtrada em membrana de 0,45 µm e as concentrações dos metais simultaneamente extraídos (MES) Zn, Cd, Pb, Cu e Ni foram determinadas por ICP-MS.

O sulfeto foi quantificado por método colorimétrico, utilizando solução de NaOH a 0,5 mol L⁻¹ e reagente diamina misto (MDR) do inglês “mixed diamine reagente”. A medida da absorvância ocorreu em comprimento de onda de 670 nm ⁷⁰.

O aparato instrumental do SVA-MES baseia-se num sistema de purga e aprisionamento (*purge and trap*), composto basicamente por: um balão de reação, tubos conectores de vidro, um tubo receptor e fonte de gás inerte. Na Figura 7 tem-se o esquema da montagem experimental e na Figura 8 uma ilustração do aparato experimental utilizado, desenvolvido com base em trabalhos relacionados à metodologia SVA-MES ^{64; 69; 70}.

Figura 7 - Esquema experimental da metodologia SVA-MES ⁷⁰.

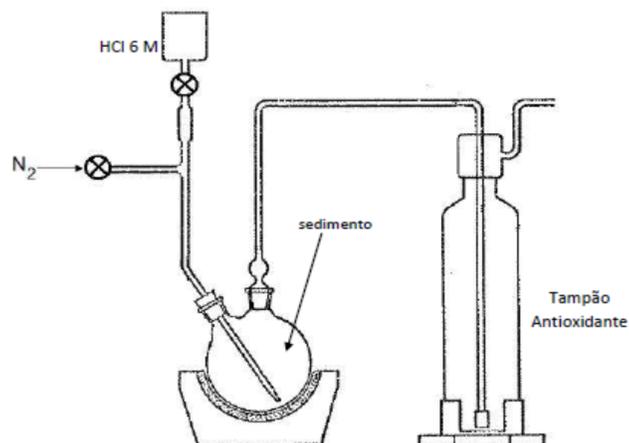
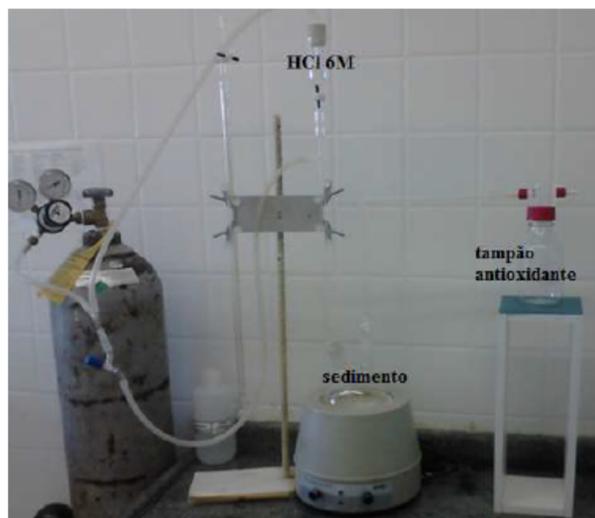


Figura 8 - Aparato experimental utilizado para extração SVA-MÊS [SILVA JÚNIOR, 2014].



3.3.3 Determinação de Matéria Orgânica

Para determinação do teor de matéria orgânica foi aplicado o método titulométrico de Walkley & Black ⁷⁸. Baseia-se na reação de oxi-redução do carbono (presente na matéria orgânica) pelo íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), conforme reação abaixo. O excesso de dicromato que não sofreu redução é determinado por titulação de oxi-redução com Fe^{2+} , em solução de sulfato ferroso.



Pesou-se 0,1-0,2 g de sedimento seco, em um erlenmeyer, e adicionou-se 10mL de solução de dicromato de potássio a 0,1 N ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e 20 mL de ácido sulfúrico. Esperou-se 30 min e foram adicionados 150 mL de água destilada, 5mL de ácido fosfórico concentrado e 5 gotas do

indicador difenilamina. A titulação foi efetuada utilizando solução de sulfato ferroso amoniacal a 0,5 N até o ponto de viragem para a cor verde (azul para verde).

Através da equação abaixo, proposta por Henri et al. ⁷⁹, o fator de carbono orgânico foi determinado para posterior aplicação na relação AVS-SEM.

$$\text{Carbono orgânico (\%)} = 10 \times \left(1 - \frac{T}{S}\right) \times \left[\frac{0,1 N \times (0,003)}{W}\right] \times 100$$

Em que, 10 = volume (mL) de dicromato de potássio utilizado na oxidação;

T = volume (mL) de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação das amostras;

S = mL de sulfato ferroso amoniacal gasta na titulação do branco;

W = massa de sedimento seco (g);

0,1 N = normalidade da solução de dicromato de potássio;

0,003 = equivalente-grama do carbono

3.3.4 Digestão dos Sedimentos para Determinação dos Metais e Metaloides

O procedimento de extração consistiu na pesagem de aproximadamente 0,1 g de amostra de sedimento diretamente em reator de teflon. Foram adicionados 2,5 mL de HNO₃ e 7,5 mL de HF. Em seguida, o reator foi fechado e levado para estufa a 90°C em overnight. No dia seguinte, os reatores foram levados à placa aquecedora á 250°C. Adicionou-se 2,5 mL de HClO₄ e 3,5 mL de HNO₃, até a total dissolução e a solução foi transferida para o balão volumétrico de 100 mL e avolumado (obteve-se uma concentração final de 2,5% de HNO₃). O procedimento também foi realizado para o branco e para o material de referência certificado ⁸⁰.

Os metais e metaloides foram quantificados por ICP-MS e ICP OES. Para validação do método foi utilizado material de referência certificado de solo (2709a, San Joaquin) do NIST - National Research Council of Canada. A precisão foi expressa, em termos de desvio padrão relativo (RSD). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) também foram calculados pela relação (3xσ/s) e (10xσ/s), respectivamente. Sendo σ o desvio padrão do branco e s o coeficiente angular da curva de calibração.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Validação do Método Analítico

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados obtidos para os metais e metaloides para o material de referência certificado (CRM) de solo de San Joaquin (2709a, NIST) quantificados por ICP-MS e ICP OES. Foram validados no total, 18 compostos (metais e metaloides). Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios para o intervalo de confiança de 95%.

Tabela 16 - Resultado obtido para o CRM de solo (2709a) determinados por ICP-MS e ICP OES.

| Elementos | Valor encontrado | Valor certificado | Elementos | Valor encontrado | Valor certificado |
|---------------------------------|------------------|-------------------|---------------------------------|------------------|-------------------|
| Al (%) | 7.50 | 7.37 ± 0.16 | V (µg g ⁻¹) | 96.0 | 110 ± 11 |
| Fe (%) | 3.31 | 3.36 ± 0.07 | Co (µg g ⁻¹) | 12.4 | 12.8 ± 0.2 |
| Ti (%) | 0.300 | 0.336 ± 0.007 | Ni (µg g ⁻¹) | 83.0 | 85 ± 2.0 |
| Mn (µg g ⁻¹) | 521 | 529 ± 18 | Cu (µg g ⁻¹) | 32.2 | 33.9 ± 0.5 |
| Sr (µg g ⁻¹) | 247 | 239 ± 6 | As (µg g ⁻¹) | 10.9 | 10.5 ± 0.3 |
| Zn (µg g ⁻¹) | 111 | 103 ± 4 | Se (µg g ⁻¹) | 1.60 | 1.5 |
| La (µg g ⁻¹) | 23.2 | 21.7 ± 0.4 | Cd (µg g ⁻¹) | 0.367 | 0.371 ± 0.002 |
| Ba (µg g ⁻¹) | 955 | 979 ± 28 | Cs (µg g ⁻¹) | 4.80 | 5.0 ± 0.1 |
| Pb (µg g ⁻¹) | 18.1 | 17.3 ± 0.1 | U (µg g ⁻¹) | 3.60 | 3.15 ± 0.05 |

Na Tabela 17 estão apresentados os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os constituintes inorgânicos (metais e metaloides) determinados por ICP-MS e ICP OES.

Tabela 17 - Limite de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os metais e metaloide determinados por ICP-MS.

| | LD µg g ⁻¹ | LQ µg g ⁻¹ | | LD µg g ⁻¹ | LQ µg g ⁻¹ |
|-----------|--------------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Al | 0.2 | 0.7 | V | 0.2 | 0.6 |
| Fe | 0.2 | 0.7 | Co | 0.2 | 0.6 |
| Ti | 0.2 | 0.7 | Ni | 0.1 | 0.2 |
| Mn | 0.2 | 0.7 | Cu | 0.1 | 0.2 |
| Sr | 0.2 | 0.7 | As | 0.1 | 0.2 |
| Zn | 0.2 | 0.7 | Se | 0.8 | 2.5 |
| La | 0.1 | 0.2 | Cd | 0.8 | 2.5 |
| Ba | 0.1 | 0.2 | Cs | 0.8 | 2.5 |
| Pb | 0.1 | 0.2 | U | 0.1 | 0.2 |

DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS

O valor médio encontrado para o teor de carbono orgânico nas amostras de sedimento do rio Capivara, expressos em % encontram-se descritos na Tabela 18. Pode-se observar que os teores percentuais de matéria orgânica nas amostras de sedimento são inferiores a 2%.

Tabela 18 - Teor de matéria orgânica médio encontrado nos sedimentos coletados do rio Capivara, expressos em %.

| Amostras | Carbono Orgânico (%) |
|-----------------|-----------------------------|
| S1 | 1,4 ± 0,3 |
| S2 | 1,1 ± 0,2 |
| S3 | 0,83 ± 0,1 |
| S4 | 1,0 ± 0,2 |
| S5 | 1,3 ± 0,3 |
| S6 | 1,5 ± 0,3 |
| S7 | 1,0 ± 0,2 |
| S8 | 1,8 ± 0,5 |
| S9 | 0,90 ± 0,1 |
| S11 | 1,3 ± 0,2 |
| S12 | 1,2 ± 0,4 |
| S13 | 1,4 ± 0,5 |

3.4.3 Avaliação Da Biodisponibilidade Dos Metais Cd, Cu, Ni, Pb E Zn Nos Sedimentos Do Rio Capivara

Os valores encontrados para a biodisponibilidade dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimentos do rio Capivara através da metodologia SVA-MES proposta por Di Toro et al. ⁶⁷, encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Biodisponibilidade de metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos do rio Capivara usando a metodologia SVA-MES.

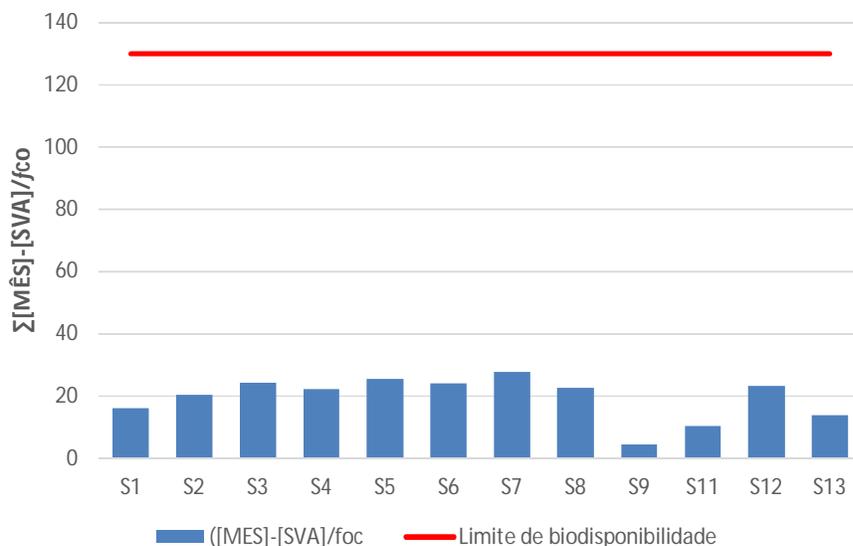
| Amostras | *f_{CO} (%) | [SVA] $\mu\text{mol g}^{-1}$ | [Cd] $\mu\text{mol g}^{-1}$ | [Cu] $\mu\text{mol g}^{-1}$ | [Ni] $\mu\text{mol g}^{-1}$ | [Pb] $\mu\text{mol g}^{-1}$ | [Zn] $\mu\text{mol g}^{-1}$ | ΣMES $\mu\text{mol g}^{-1}$ | $\frac{\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]}{f_{CO}}$ |
|-----------------|------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| S1 | 0,009 | 0,015 | 0,002 | 0,013 | 0,021 | 0,003 | 0,124 | 0,163 | 16,0 |
| S2 | 0,010 | 0,015 | 0,002 | 0,027 | 0,021 | 0,008 | 0,158 | 0,216 | 20,4 |
| S3 | 0,009 | 0,015 | 0,003 | 0,020 | 0,025 | 0,007 | 0,169 | 0,223 | 24,1 |
| S4 | 0,009 | 0,019 | 0,004 | 0,020 | 0,022 | 0,006 | 0,170 | 0,223 | 22,2 |
| S5 | 0,009 | 0,019 | 0,004 | 0,022 | 0,026 | 0,023 | 0,185 | 0,260 | 25,6 |
| S6 | 0,009 | 0,015 | 0,003 | 0,016 | 0,020 | 0,008 | 0,180 | 0,227 | 24,1 |
| S7 | 0,009 | 0,016 | 0,005 | 0,023 | 0,035 | 0,008 | 0,205 | 0,276 | 27,7 |
| S8 | 0,008 | 0,015 | 0,007 | 0,015 | 0,031 | 0,016 | 0,120 | 0,189 | 22,7 |
| S9 | 0,009 | 0,018 | 0,001 | 0,009 | 0,005 | 0,009 | 0,035 | 0,058 | 4,5 |
| S11 | 0,010 | 0,014 | 0,001 | 0,023 | 0,020 | 0,006 | 0,065 | 0,115 | 10,4 |
| S12 | 0,010 | 0,016 | 0,002 | 0,017 | 0,035 | 0,004 | 0,191 | 0,249 | 23,2 |
| S13 | 0,009 | 0,015 | 0,002 | 0,011 | 0,017 | 0,002 | 0,110 | 0,141 | 13,8 |

* f_{CO} : Fator Carbono Orgânico (expresso em %)

Pode-se verificar que, em todos os pontos de amostragem os valores obtidos para o somatório dos metais extraídos simultaneamente (ΣMES) são superiores aos dos sulfetos voláteis por acidificação (SVA). Pesquisas ⁶⁴ apontaram que, sedimentos que apresentam concentração de MES superior à dos SVA, podem não apresentar toxicidade à biota, se o carbono orgânico presente for capaz de atenuar ou mesmo cancelar esses efeitos via complexação, tornando os metais não biodisponíveis, por isso nos casos onde $\text{MES} > \text{SVA}$ o fator carbono orgânico deve ser considerado na avaliação da biodisponibilidade.

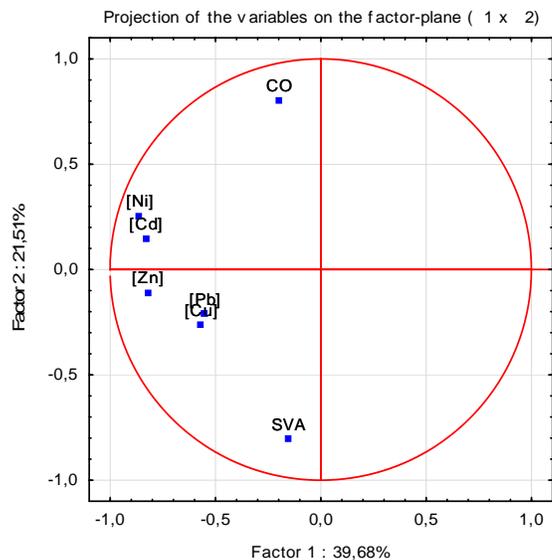
Sendo assim, a biodisponibilidade foi avaliada conforme a relação $\Sigma[MES]-[SVA]/f_{co}$ proposta pela US EPA ⁶⁷. Como os valores obtidos nesta relação, mostraram-se inferiores a $130 \mu\text{mol g}^{-1}$ em todos os pontos de amostragem, como mostra a Tabela 19, conclui-se que há baixo risco de efeitos adversos à biota em função das concentrações dos metais tóxicos como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn no rio Capivara conforme Figura 9.

Figura 9 - Avaliação da biodisponibilidades dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos do rio Capivara, conforme a relação $\Sigma[M\acute{E}S]-[SVA]/f_{co}$.



Foi realizada a análise exploratória dos dados para verificar as relações existentes entre as variáveis estudadas. Juntas as PC1 e PC2 descrevem 61% da variância total dos dados. A PC1 descreve aproximadamente 40% da variância total, tendo o Cd, Ni e Zn como variáveis dominantes, com elevados pesos. Estes elementos (Cd, Ni e Zn) encontram-se positivamente correlacionados. A PC2 descreve 21 % da variância total, tendo as variáveis SVA e CO como dominantes e verifica-se que existe uma correlação negativa entre elas, vide Figura 10.

Figura 10 - Gráfico de pesos PC1 x PC2 das variáveis metais, SVA e CO.



3.4.4 Determinação do Teor Total de Elementos Traço nos Sedimentos do Rio Capivara

Foram determinados e quantificados no total 18 elementos traço como As, Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, Al, Fe, Ti, Mn, Sr, La, Ba, V, Co, U, Se, Cs nas amostras de sedimentos do rio Capivara empregando ICP-MS e ICP OES, cujos valores estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20 - Teores totais de metais e metaloides obtidos nas amostras de sedimento do rio Capivara determinados por ICP OES e ICP-MS , expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

| $\mu\text{g g}^{-1}$ | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 | S-5 | S-6 | S-7 | S-8 | S-9 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| Al% | 43.6 | 64.1 | 53.5 | 15.1 | 17.6 | 17.8 | 7.72 | 12.5 | 54.4 |
| Fe% | 4.28 | 34.4 | 35.3 | 37.9 | 29.9 | 22.7 | 29.0 | 34.8 | 15.5 |
| Ti% | 5.49 | 7.86 | 3.54 | 2.81 | 1.81 | 1.74 | 6.24 | 4.89 | 4.40 |
| Mn | 135 | 251 | 228 | 215 | 169 | 140 | 316 | 274 | 228 |
| V | 19,7 | 43,5 | 37,2 | 29,7 | 15,9 | 17,7 | 25,7 | 26,0 | 96,4 |
| Co | 1,40 | 5,90 | 6,00 | 5,90 | 4,30 | 3,40 | 3,70 | 4,00 | 24,7 |
| Ni | 10,8 | 9,20 | 6,00 | 3,80 | 4,40 | 2,60 | 2,00 | 3,10 | 14,8 |
| Cu | 9,60 | 20,2 | 17,5 | 8,20 | 3,80 | 5,00 | 7,10 | 12,6 | 18,4 |
| As | 5,90 | 7,10 | 14,8 | 13,1 | 7,00 | 7,40 | 7,50 | 9,30 | 10,9 |
| Se | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | 1,70 |
| Ba | 524 | 774 | 739 | 246 | 245 | 271 | 149 | 231 | 261 |
| Pb | 43,0 | 60,3 | 50,0 | 13,9 | 17,1 | 16,3 | 10,8 | 17,5 | 32,0 |
| Cs | 0,406 | 0,673 | 0,527 | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | 0,600 |
| Cd | 1,57 | 2,79 | 2,36 | 0,451 | <LQ | 0,636 | <LQ | 0,581 | 0,705 |
| La | 6,53 | 20,61 | 14,53 | 9,78 | 7,91 | 7,66 | 10,9 | 11,3 | 31,1 |
| U | 4,76 | 4,59 | 4,54 | 2,69 | 2,66 | 2,09 | 2,44 | 2,43 | 2,31 |

| | | | | | | | | | |
|-----------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| Sr | 83,0 | 114 | 119 | 47,0 | 47,0 | 50,0 | 32,0 | 44,0 | 68,0 |
| Zn | 88,0 | 133 | 111 | 40,0 | 37,0 | 38,0 | 24,0 | 33,0 | 81,0 |

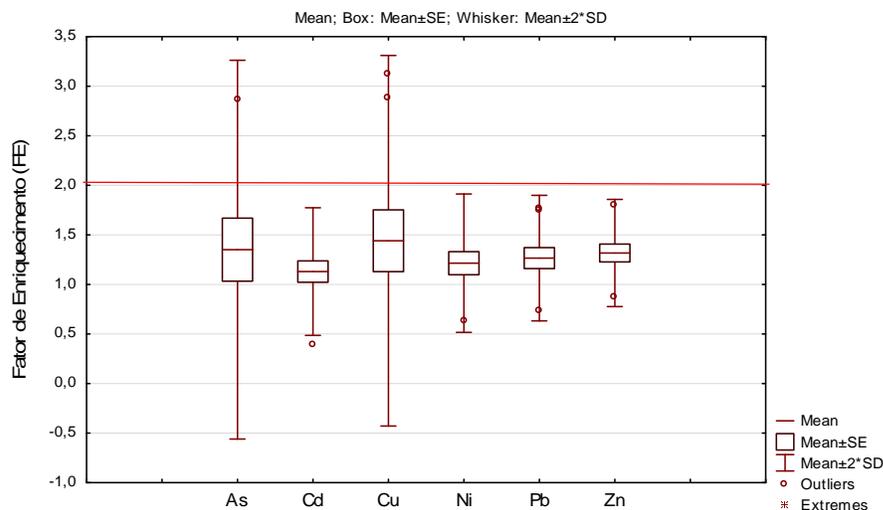
O fator de enriquecimento (FE) permite distinguir as origens de metais traço em natural ou antrópica. Baseia-se no uso de um elemento normalizador para minimizar as variações devida a heterogeneidade do sedimento, sendo os elementos Al, Fe, Co, Ti e Sc geralmente mais utilizados para normalização tendo em vista sua abundância natural^{81; 82; 83}. FE é calculado pela equação:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_n}{C_{ref}}\right)_{amostra}}{\left(\frac{C_n}{C_{ref}}\right)_{background}}$$

Em que, Cn é a concentração do metal no sedimento e Cref é a concentração do elemento de referência para a normalização (mg / kg). Valores de EF variando de 0,5-2,0 é considerado enriquecimento mínimo ou natural, valores de EF>2 considera-se enriquecimento moderado podendo haver influência antrópica e valores de EF ≥ 40, como extremamente enriquecido⁸¹.

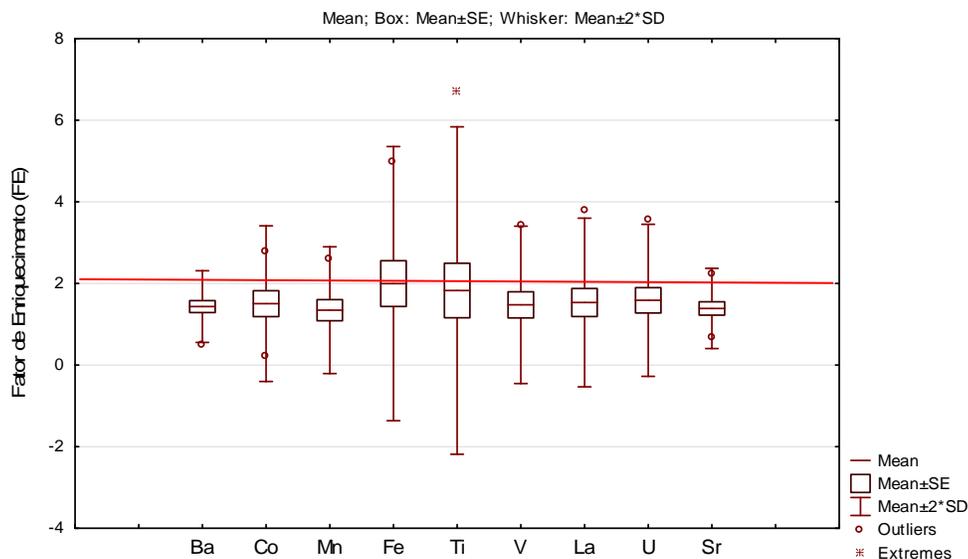
Neste estudo, o alumínio (Al) foi adotado como o elemento para normalização geoquímica devido sua abundância natural, por estar associada às frações mais finas e sua geoquímica é semelhante à de muitos metais^{82; 83}.

Figura 11 - Fator de Enriquecimento dos metais (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) em sedimentos do rio Capivara.



Os valores obtidos para o fator de enriquecimento para cada elemento estão representados nas Figuras 11 e 12. Considerando a média dos valores de EF, todos os metais analisados apresentaram valores de $FE \leq 2$, logo o FE é considerado mínimo, ou seja as fontes dos metais e metaloides estudados podem ser consideradas naturais, devido a fenômenos como o intemperismo e a erosão cujas composições são reflexos de rochas regionais.

Figura 12 - Fator de Enriquecimento dos metais (Ba, Co, Mn, Fe, Ti, V, La, U e Sr) em sedimentos do rio Capivara.



3.4.6 Avaliação Da Qualidade Ambiental

O CONAMA estabelece através da Resolução nº 454 de novembro de 2012 os parâmetros para a classificação do material a ser dragado em águas doce sob a jurisdição nacional, contemplando apenas os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn e o metaloide As. A cada elemento são atribuídos valores limites que permitem sua classificação entre os níveis 1 ou 2. Na Tabela 22 tem-se a comparação entre os valores limites e a concentração média de As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn detectada nas amostras de sedimento do rio.

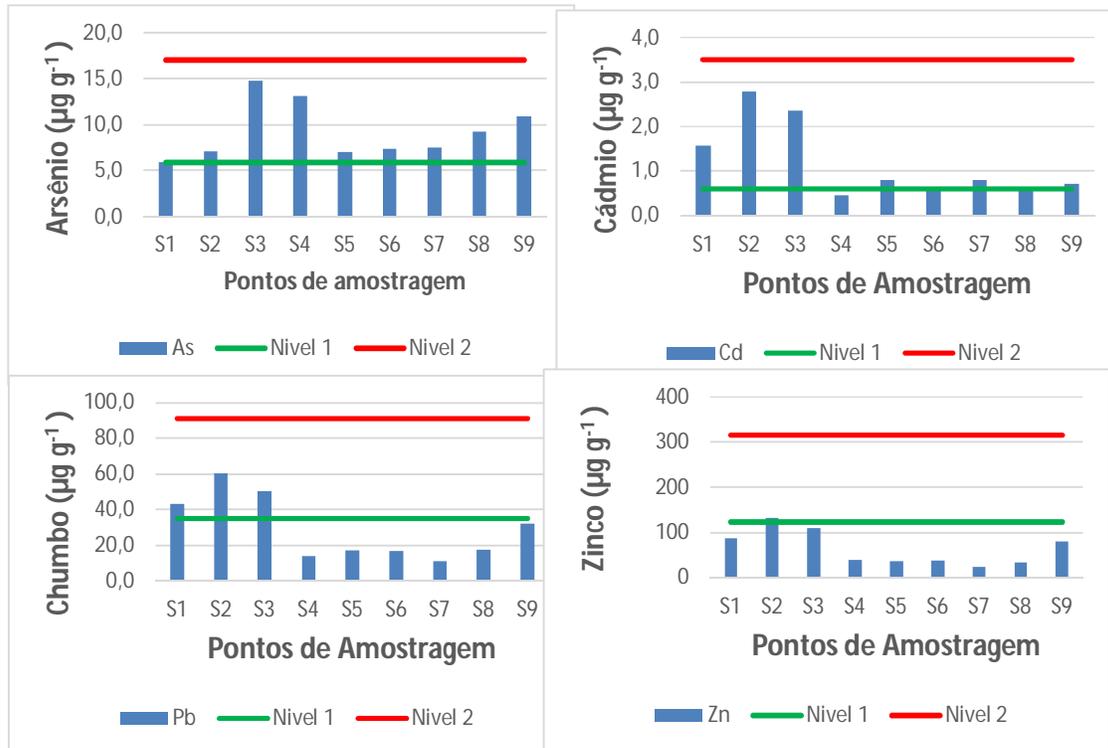
Tabela 21 - Comparação entre os níveis de classificação do sedimento sob água doce (CONAMA, res 454, 2012) e os teores dos elementos detectados nos sedimentos do rio Capivara.

| Compostos Inorgânicos | Classificação | | Rio Capivara |
|--|------------------|---------|-------------------------|
| | material dragado | | Média |
| | Nível 1 | Nível 2 | (min-max) |
| As | 5.9 | 17 | 9.2 (5.9-15) |
| Cd | 0.6 | 3.5 | 1.3 (0.4-2.8) |
| Pb | 35 | 91.3 | 29 (11-60) |
| Metais e metaloides ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | |
| Cu | 35.7 | 197 | 11.5 (4-20) |
| Ni | 18 | 35.9 | 6.3 (2-15) |
| Zn | 123 | 315 | 65 (24-133) |

Segundo a Resolução nº 454/12, metais cujos valores encontram-se abaixo do nível 1, apresentam baixa probabilidade de causar efeitos adversos à biota, valores acima do nível 2 apresentam maior probabilidade de causar efeitos adversos à biota. Considerando os valores médios detectados nos sedimentos todos os elementos (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) contemplados por esta Resolução encontram-se abaixo do nível 2. Sendo que, os elementos As e Cd apresentaram valores médios acima do nível 1, conforme Tabela 21.

Considerando os teores médios de As e Cd por pontos de amostragem, verifica-se que a maioria das amostras encontram-se acima do nível 1, como mostra a Figura 13 a) e b). A média detectada para o Pb foi $29 \mu\text{g g}^{-1}$, abaixo do nível 1, porém os pontos de amostragem S1, S2 e S3 apresentaram valores acima do nível 1, como mostra Figura 13 c). Para o Zn, a média detectada foi $65 \mu\text{g g}^{-1}$, abaixo do nível 1, porém o pontos de amostragem S2 apresentou valores acima do nível 1, como mostra Figura 13 d). Sendo assim, sinalizamos a necessidade do monitoramento destes pontos de amostragem ao longo dos anos, pois podem representar a médio prazo um risco à biota local, e possivelmente atingirem teores acima do nível 2, principalmente para os metais As, Cd e Pb.

Figura 13 - Comparação entre níveis legislados pela Resolução CONAMA 454/12 e concentrações de a) arsênio, b) cádmio, c) chumbo e d) zinco em sedimentos do rio Capivara.



Os teores dos elementos detectados também foram comparados com as diretrizes da qualidade ambiental (SQGs) para sedimentos em rios de água doce, baseada nos valores de TEC e PEC, propostas por MacDonald et al. ⁸⁴, que estabeleceram o TEC (*threshold effect concentration*) como uma concentração limite abaixo do qual não se espera a ocorrência de efeitos adversos a saúde e o PEC (*probable effect concentration*) como uma concentração de efeito provável acima do qual se espera a ocorrência de efeitos adversos à saúde, conforme descritos na Tabela 22. O mesmo comportamento foi observado para os elementos As e Cd, ou seja valores médios acima do TEC. Porém, todos os metais traço detectados apresentaram valores abaixo do PEC. Assim, as concentrações individuais dos metais traço indicam um baixo risco para os organismos aquáticos do rio Capivara.

Tabela 22 - Comparação dos teores de metais traço encontrados no rio Capivara e os valores de TEC e PEC estabelecidos pelo Sediment Quality Guidelines (SQGs) expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

| Compostos Inorgânicos | SQG | | Rio Capivara |
|--|------|------|-------------------------|
| | TEC | PEC | Média (min-max) |
| As | 9,79 | 33,0 | 12 (5,9-38) |
| Cd | 0,99 | 4,98 | 1.3 (0,4-2,8) |
| Pb | 35,8 | 128 | 28 (11-60) |
| Metais e metaloides ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | |
| Cu | 31,6 | 149 | 11.5 (4-20) |
| Ni | 22,7 | 48,6 | 6.3 (2-15) |
| Zn | 121 | 459 | 61 (24-133) |

O índice de geoacumulação (Igeo) foi utilizado, principalmente para avaliação dos demais metais detectados nos sedimentos cujos limites não são contemplados pelo CONAMA. O Igeo é um critério geoquímico bastante empregado em diversas pesquisas para avaliar o potencial da contaminação por metais traço em sedimento^{81; 82; 85}. O Igeo foi obtido conforme a seguinte equação:

$$I_{geo} = \log_2(C_n / 1,5 B_n)$$

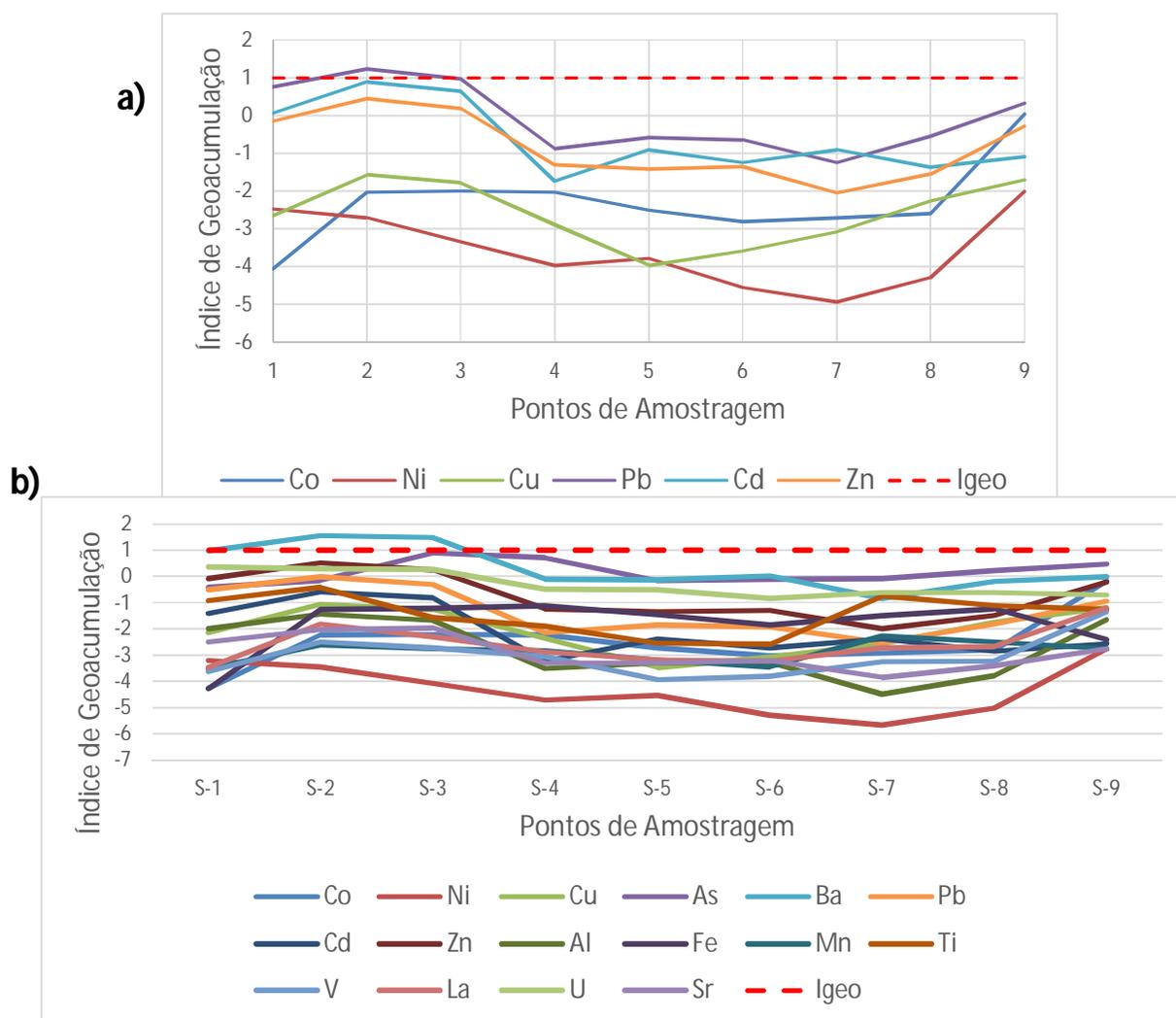
onde C_n é a concentração medida do metal traço no sedimento (mg kg^{-1}) e B_n é a concentração do metal relativo ao fundo geoquímico natural (mg kg^{-1}). O fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de "background" devido a efeitos litogênicos. O fundo geoquímico natural refere-se à concentração teoricamente natural do elemento no ambiente⁸¹. Neste trabalho foram utilizados valores médios globais de sedimentos fluviais propostos por Martin e Meybeck (1979) e valores regionais propostos por Pacheco (2015).

A partir dos valores de Igeo é possível classificar o ambiente devido a presença dos metais como: não poluído ($I_{geo} < 0$), não poluído à moderadamente poluído ($0 < I_{geo} < 1$), poluição

moderada ($1 < I_{geo} < 2$), moderada à fortemente poluído ($2 < I_{geo} < 3$), fortemente poluído ($3 < I_{geo} < 4$), fortemente à extremamente poluído ($4 < I_{geo} < 5$), extremamente poluído ($I_{geo} > 5$)⁸².

Considerando os valores de I_{geo} estimados a partir do fundo geoquímico global, a maioria dos pontos de amostragem foram classificados como não poluído ($I_{geo} < 0$) para os metais Co, Ni, Cu, Pb, Cd e Zn, exceto para os pontos de amostragem S1, S2 e S3 classificados como poluição ausente à moderada ($0 < I_{geo} < 1$), para os metais Cd, Pb e Zn, como mostra a Figura 14 a).

Figura 14 – Variabilidade espacial dos índices de geoacumulação (I_{geo}) para os metais traço nos sedimentos do rio Capivara estimados a partir de: **a)** valores médios globais de sedimentos fluviais propostos por Martin e Meybeck (1979); **b)** valores regionais de sedimentos fluviais propostos por Pacheco (2015) e Martin e Meybeck (1979).



Considerando os valores de Igeo estimados a partir do fundo geoquímico regional, a maioria dos pontos de amostragem foram classificados como não poluído ($I_{geo} < 0$), exceto para os elementos: As (S3, S4, S8 e S9), Zn (S2 e S3) e U (S1, S2 e S3) classificados como poluição ausente á moderada ($0 < I_{geo} < 1$); e Ba (S2 e S3) ambiente moderadamente poluído ($1 < I_{geo} < 2$) como mostra a Figura 14 b).

3.5 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

A metodologia adotada permitiu a quantificação de 18 elementos traço nas amostras de sedimento do rio Capivara (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Co, Mn, Fe, Ti, V, La, U, Se, Cs e Sr) empregando ICP-MS e ICP OES.

A biodisponibilidade dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos do rio Capivara determinada através da metodologia SVA/MES e avaliada em função das concentrações de metais, matéria orgânica e sulfetos pela expressão $\Sigma[MES]-[SVA]/f_{co}$ proposta pela US EPA, mostrou valores que indicaram um baixo risco de efeitos adversos à biota local.

A análise por componentes principais permitiu a visualização da distribuição das amostras, a correlação entre os metais e indicou sua possível fonte geradora. Foi observada uma correlação positiva para os elementos Cd, Ni e Zn e negativa para as variáveis SVA e CO.

A comparação das concentrações dos elementos As, Cd, Cu, Pb, Ni e Zn com a Resolução CONAMA nº 454 de 2012 para sedimentos de água doce mostrou que, em alguns pontos de amostragem foram detectados valores de As, Cd, Pb e Zn acima do nível 1, indicando uma baixa probabilidade de risco à biota local. Entretanto, estes valores devem servir de alerta quanto à necessidade do monitoramento destes pontos ao longo dos anos para evitar que atinjam o nível 2, e principalmente a criação de medidas preventivas que possibilitem a manutenção da qualidade do sedimento. O potencial de contaminação dos demais elementos (Co, Ba, A, Fe, Mn, Ti, V, U, Cs e Sr) foram avaliados através do Igeo, cujos valores foram inferiores a 0, caracterizando o ambiente como não poluído. Entretanto, o Igeo sinalizou o ambiente como moderadamente poluído para o elemento Ba, nos pontos de amostragem S2 e S3.

Considerando os valores médios obtidos pelo fator de enriquecimento (FE) foi possível classificar a origem dos metais e metaloides determinados como naturais, possivelmente devido a processos como o intemperismo de rochas e a erosão do solo.

**CAPÍTULO IV: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
DISTRIBUIÇÃO, FONTES E RISCO ECOLÓGICO DE
HPA EM SEDIMENTOS DO RIO CAPIVARA**

4.0 CAPÍTULO IV: Determinação e avaliação da distribuição, fontes e risco ecológico de HPA em sedimentos do rio Capivara

4.1 INTRODUÇÃO GERAL

4.1.1 INVESTIGAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR HPA EM SEDIMENTOS

Apesar do ar atmosférico ser considerado como via primária de contaminação por HPA, os sedimentos são citados como, o destino final no ambiente, talvez por isso são a segunda maior matriz de investigação³⁵. Diversas pesquisas são relatadas na literatura, a grande parte em sedimentos estuarinos e marinhos, poucas abordam regiões de água doce, como lagos e lagoas. Na tabela 23, destacam-se os valores máximos e mínimos do somatório total de HPA em sedimentos em diferentes localidades do mundo.

Tabela 23 - Valores máximos e mínimos do somatório total de HPA ($\Delta\Sigma$) em sedimentos de diferentes localidades do mundo.

| Localidade | Σ HPA ng g ⁻¹ | Localidade | Σ HPA ng g ⁻¹ |
|--|------------------------------------|--|------------------------------------|
| Rio Guan, estuário, China ³² | 90-218 | Baía Kvarner, Croácia ⁸⁶ | 54-1117 |
| Rio Lanzhou Yellow, China ³⁷ | 48-206 | Manguezal YiO, Hong Kong ⁸⁷ | 138-2135 |
| Golfo do México, EUA ³¹ | 52-403 | Rio Tejo, estuário, Portugal ⁸⁸ | nd-121.5 |
| Costa do Mediterrâneo, Egito ⁸⁷ | 13-22600 | Lagoa Oludeniz, Turquia ³¹ | nd-1850 |
| Rio Hugli, manguezal, India ⁸⁹ | 0.132-2.94 | | |

De acordo com os dados observados na Tabela 23, as quatro localidades que apresentaram os maiores somatórios totais de HPA foram o Mar do Mediterrâneo, na porção do Egito, seguido do rio Yio, na China, da lagoa de Oludeniz também nas proximidades do Mediterrâneo na porção da Turquia e da baía de Kvarner, na Croácia⁸⁶.

Barakat et al. ⁹⁰ realizaram o estudo em sedimentos no litoral do Mar Mediterrâneo no Egito. O somatório total de HPA nos sedimentos superficiais variaram entre 13,5 e 22.600 ng g⁻¹ e as distribuições dos HPA de acordo com a natureza do local e sua proximidade com regiões Industrializadas e urbanizadas. Os elevados níveis de contaminação de HPA foram atribuídos às

origens mistas (pirogênicas e petrogênicas), e em particular, à rápida e crescente urbanização e ao desenvolvimento industrial no norte do Egito. Outra pesquisa na costa do mediterrâneo compreendeu amostras de sedimentos superficiais da Lagoa Oludeniz, na Turquia. A concentração total de HPA também revelou-se ascendente, variando entre não determinado à 1850 ng g⁻¹ e acenafteno e criseno, os compostos majoritários com as maiores concentrações de 620 e 515 ng g⁻¹, respectivamente. A combustão de biomassa e de combustíveis fósseis foram identificadas como as fontes de contaminação ³¹. Em outra pesquisa na porção norte-oriental do Mediterrâneo, na ilha de Cyprus, observaram-se índices mais baixos de contaminação por HPA, com média total de HPA de 52 ng g⁻¹ em sedimentos de superfície; a origem foi atribuída à queima de combustíveis fósseis e compostos com 2-3 anéis foram predominantes. As concentrações nas amostras estavam abaixo dos valores estabelecidos pela Diretrizes de Qualidade de Sedimentos Canadense, considerando a região como não contaminada por HPA ⁹¹.

Um derramamento de petróleo ocorrido em 2000 motivaram as pesquisas nos sedimentos superficiais do manguezal de YiO, em Hong Kong. Estes apresentaram o segundo maior somatório total de HPA, variando de 138-2135 ng g⁻¹. O benzo [a] antraceno e pireno foram os compostos mais abundantes ⁸⁷.

Avaliou-se que em diferentes pontos da costa do Mediterrâneo os níveis de contaminação por HPA foram bastante discrepantes indicando pontos de extrema contaminação e outros de baixa contaminação. Pesquisas realizadas na China têm a mesma heterogenia nos dados. Outros trabalhos na China compreenderam amostras de sedimentos do Rio Lanzhou Yellow ⁹² e rio Guan ⁹³. No rio Guan foram quantificados um total de 21 HPA com concentração variando de 90 á 218 ng g⁻¹. A investigação constatou a pirólise, como principal fonte de contaminação. E apontaram que os valores detectados dos HPA individuais apresentaram baixo risco ambiental. No Rio Lanzhou Yellow, os teores totais de HPA variaram entre 48,2 e 206 ug L⁻¹, sendo o indeno [1,2,3-cd] pireno o composto mais abundante com valor médio de 42,9 µg L⁻¹. Os resultados demonstraram também que os níveis totais de HPA nos sedimentos foram positivamente correlacionados com os teores de argila sedimentos (R² = 0,756).

A quarta localidade com maiores valores totais de HPA em sedimentos de superfície foi na baía de Kvarner, na Croácia. A região está localizada nos arredores de uma refinaria de petróleo de médio porte que processa por ano cerca de 3,5 milhões de ton de petróleo. O somatório total de HPA variou de 54-1117 ng g⁻¹, e os compostos de 3 a 4 anéis predominaram nas amostras. A contaminação foi detectada como majoritariamente de origem pirolítica apesar

da proximidade com a refinaria. O fato foi associado às diversas embarcações à motor que circulam na região. As amostras comprovaram um risco ecotoxicológico de baixo a médio para os organismos marinhos⁸⁶.

Na Tabela 23 constam trabalhos que ocorreram no Golfo do México, nos EUA e em Portugal. O Golfo do México é um dos maiores do mundo, com um território de 1.550.000 km² abrangendo o litoral do México, EUA e Cuba. Wang et al.⁹⁴ investigaram os teores de HPA em amostras de sedimentos deste Golfo, revelando que a concentração total de HPA variou entre 52 e 403 ng g⁻¹, e as amostras analisadas apresentaram um caráter ambíguo quanto às origens da contaminação (pirolíticas e petrogênicas). A avaliação da qualidade em sedimentos de diversos estuários em Portugal (Aveiro, Tejo, Sado, Mira e Guadiana) foram realizados por Serafim et al.⁸⁸. Níveis de HPA foram significativamente maiores no estuário de Tejo. Os compostos com 2 e 3 anéis aromáticos prevaleceram (44,1% a 61,4% do total de HPA), de modo peculiar devido ao naftaleno e fenantreno. A maioria das fontes de contaminação ocorreram devido a processos pirolíticos como combustão de biomassa, carvão e derivados de petróleo. Todos os estuários foram declarados como não impactados (SGQ-Q HPA <0,1), segundo as Diretrizes de Qualidade de Sedimentos Canadense.

4.1.2 Investigação da Contaminação por HPA em Sedimentos de Rios e Bacias Hidrográficas Brasileiras

Na Tabela 24, estão discriminadas algumas pesquisas efetuadas em diferentes regiões brasileiras visando a determinação e avaliação dos teores e das fontes de HPA em sedimentos de rios. Pode-se observar que as mais importantes baías brasileiras são contempladas nestes trabalhos como, a Baía de Guanabara no Rio de Janeiro, Baía de Santos em São Paulo e Baía de Todos os Santos no estado da Bahia. Todas estão localizadas em áreas portuárias com intensas e diversificadas atividades industriais. Comparando o somatório total de HPA ($\Delta\Sigma$) detectados nas amostras de sedimentos das três baías, a região mais impactada foi a Baía de Guanabara, com teor total de 135 $\mu\text{g g}^{-1}$, em seguida a Baía de Santos e Baía de Todos os Santos, com somatório total de HPA de 8,7 e 4,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 24 - Valores máximos e mínimos do somatório total de HPA ($\Delta\Sigma$) em amostras de sedimentos de rios em regiões brasileiras.

| Localidade | $\Delta\Sigma_{\text{HPA}}$ $\mu\text{g g}^{-1}$ | Ano Coleta |
|--|---|-----------------------|
| Estuário, Baía de Santos, SP ⁹⁵ | 0.58–8.68 | 2002 |
| Estuário, Baía de Todos os Santos, BA ⁹⁶ | 0.008-4.16 | 2000 |
| Estuário, Baía de Guanabara, RJ ⁹⁷ | 0.096-135 | 2005 |
| Rio Guaxindiba, RJ ⁹⁸ | nd-43.9 | 2012 |
| Rio Tiete, SP | 7×10^{-5} -3.11 | 2006 |
| Rio Pinheiros, SP ⁹⁹ | 2×10^{-5} -1.91 | |
| Rio Cocó, CE ¹⁰⁰ | 0.72-2.23 | 2007 |
| Rio Ceará, CE | 0.09-1.86 | |

Martins et al. ⁹⁵ avaliaram a presença de HPA em perfis de sedimentos da Baía de Santos nos últimos 50 anos. O porto de Santos é considerado o mais importante do Brasil, com mais de 1100 indústrias do ramo petroquímico e metalúrgico. Verificou-se como fontes de HPA ambos os processos petrogênicos e pirolíticos, decorrentes das contribuições antropogênicas como combustão de biomassa, carvão e combustíveis fósseis. Os autores associaram as contaminações ao desenvolvimento do complexo industrial de Cubatão e do porto de Santos, a partir da década de 50, que culminou no aumento das descargas de sólidos, efluentes industriais e esgoto doméstico ao rio. Amostras de sedimentos da Baía de Todos os Santos, considerada a maior baía da costa brasileira (972 Km²), também foram avaliadas quanto à presença de HPA por outros autores, que atribuíram há ocorrência desses compostos em maior parte as fontes petrogênicas com baixa contribuição de fontes pirolíticas, e os níveis detectados estimados de baixo impacto ao meio ambiente ⁹⁶.

Wagener et al. ⁹⁷ realizaram pesquisa na Baía de Guanabara considerada o segundo maior complexo industrial do país. Os resultados mostraram que a região encontrava-se altamente contaminada, fato esperado, devido às intensas descargas de esgoto doméstico e efluentes industriais sem tratamento ou com tratamento inadequado nos rios ao longo da baía. As fontes de contaminação resultaram dos processos pirolíticos, causados por combustão de biomassa, e

entretanto a atividade portuária na região é intensa, com históricos de vazamento de diesel, atividades de transporte e processamento de petróleo, por isso esperava-se mais contribuição das fontes petrogênicas na contaminação. Os autores constataram que, os elevados teores detectados dificultaram uma análise mais detalhada.

Concretizaram-se algumas pesquisas em amostras de sedimentos de outras bacias brasileiras sem atividade portuária, porém com atividade de exploração e produção de petróleo, como a baía de Camamu na Bahia, em 2007¹⁰¹ e a bacia Potiguar no Rio Grande do Norte, entre os anos de 2002-2004¹⁰². Em Camamu os valores para os 16 HPA prioritários detectados nas amostras de sedimento estavam abaixo do limite de detecção do método ($0,11 \mu\text{L}^{-1}$) e na bacia Potiguar também teores destes compostos de ΣHPA 0,5-10 ng g^{-1} indicam o decréscimo e/ou ausência da influência antrópica nas atividades destas regiões.

Muitos trabalhos na literatura abordam a avaliação dos níveis de HPA em regiões portuárias, entretanto são escassos os trabalhos que contemplem rios de menor vazão, e por isso tornam-se assuntos de grande interesse, devida a proximidade com áreas industriais e urbanas, principalmente aqueles susceptíveis a sofrerem com um rápido crescimento demográfico³⁹.

Rocha et al. analisaram HPA em amostras de sedimentos dos rios Tietê e Pinheiros nos estados de São Paulo. As concentrações de HPA nos sedimentos foram elevadas, com somatório total de 3.1 e 1.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ para estes, respectivamente, visualizada na Tabela 24. Concentrações de compostos considerados carcinogênicos como dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno foram elevadas nas amostras de sedimentos coletadas do rio Pinheiros. Os valores encontrados são similares aos de rios poluídos na Europa, como o rio Danúbio na Alemanha. A contaminação foi atribuída às descargas da região metropolitana de São Paulo, além disso indicam fontes diferentes e adicionais de poluentes ao longo do curso do rio que contribuem para sua degradação³⁵.

Como pode ser observado na Tabela 24, as amostras de sedimentos do rio Guaxindiba, mostraram elevado valor para o somatório total de HPA (Σ 43.9 ng g^{-1}). Está localizado ao nordeste da Baía de Guanabara inserido num área de proteção ambiental. Porém recebe dejetos industriais e domésticos. Os autores atribuíram à contaminação a proximidade desta baía a terminais de petróleo, refinarias, gases de escape de barcos e tráfego rodoviário, principalmente pelo vazamento de petróleo ocorrido na região em janeiro de 2000, quando mais de 1,3 milhões

de litros de óleo bruto vazaram da refinaria Duque de Caxias. Este não teria sido o primeiro vazamento da refinaria, porém o maior da história na região ³⁴.

Cavalcante et al. ¹⁰⁰ realizaram a determinação e avaliação dos níveis de HPA em sedimentos dos rios Cocó e Ceará, os principais rios da região metropolitana de Fortaleza, capital do Ceará, localizados numa região de intensa urbanização e que sofreu ascensão industrial. Os níveis encontrados foram considerados altos e próximos aos valores de cidades urbanas com grau de desenvolvimento industrial superior ao de Fortaleza. A toxicidade avaliada segundo critérios de qualidade de sedimentos da Agência Ambiental Canadense, como média com risco de ocasionar efeitos adversos a organismos aquáticos. As fontes de contaminação diagnosticadas como de processos pirolíticos decorrentes da queima de combustíveis fósseis e biomassa.

4.2 METODOLOGIA ANALÍTICA APLICADA PARA A ANÁLISE DE HPA EM SEDIMENTOS

4.2.1 Métodos de extração de HPA em sedimentos

Os HPA existem geralmente numa mistura complexa e em baixas concentrações (ng g^{-1} ou $\mu\text{g g}^{-1}$) exigindo, portanto, métodos eficientes para promover a separação de cada composto desta mistura complexa e o emprego de técnicas analíticas sensíveis. Geralmente a metodologia analítica aplicada envolve as etapas de extração e limpeza para posterior aplicação das técnicas de quantificação.

Em matrizes sólidas há diversas técnicas de extração como Soxhlet, ultrassom e agitação mecânica são os mais tradicionais e técnicas mais avançadas como a extração por fluido supercrítico (SFE), por água sub-crítica, por solvente pressurizado (PSE) e por micro-ondas. Em matrizes de sedimentos e solo é bastante aplicada a extração por solvente pressurizado (PSE) ou líquido pressurizado (PLE) que abrange algumas vantagens em relação às técnicas tradicionais: pode ser facilmente automatizada, permite a operação a pressões e temperaturas mais elevadas aumentando assim a eficiência do processo de extração e consequentemente ocasionando na redução da quantidade de solvente e do tempo ¹⁰³.

Entretanto, analitos “alvo” e alguns “não-alvo”, incluindo aqueles que podem interferir na quantificação e danificar o sistema de detecção, são muitas vezes co-extraídos a partir da matriz da amostra, exigindo assim uma etapa de limpeza dos extratos produzidos. A adsorção em fase sólida com uso de coluna cromatográfica compactada é o método mais empregado na limpeza da amostra e separação dos constituintes. Como adsorventes podem ser utilizados a sílica ativada, o florisil e/ou alumina, bem como solventes apolares para a eluição dos respectivos compostos orgânicos ¹⁰⁴.

4.3 OBJETIVOS

4.3.1 Objetivo Geral

Determinar e avaliar a contaminação por compostos orgânicos em amostras de sedimentos do Rio Capivara.

4.3.2 Objetivos Específicos

- Otimizar o método para extração de HPA em amostras de sedimentos do Rio Capivara;
- Identificar e quantificar o teor de HPA em sedimentos do Rio Capivara através de técnicas cromatográficas;
- Avaliar a contaminação orgânica (HPA) do Rio Capivara com uso de técnicas de análise exploratórias como PCA, visando contribuir com resultados que propiciem a elucidação de fatos e caracterizem os níveis de poluição.
- Determinar as principais fontes de contaminação por HPA nos sedimentos;
- Avaliar os riscos ecotoxicológicos associado à presença dos HPA detectado nos sedimentos;

4.4 METODOLOGIA

4.4.1 Amostragem

As amostras de sedimento foram coletadas em fevereiro de 2014, durante o período seco. Considerando a extensão territorial do rio foram escolhidos 12 locais para amostragem, como descrito na Figura 4, estrategicamente estabelecidos devido à sua proximidade a áreas residenciais e industriais. Os pontos P1 á P9 localizam-se em diferentes partes representativas do rio e os pontos P11 á P13 refere-se a amostras coletadas numa lagoa localizada próxima ao rio.

4.4.2 Procedimento Experimental

4.4.2.1 Regentes e Soluções

Todos os reagentes de alto grau analítico utilizados como hexano, acetato de etila, acetona (97-99%) foram obtidos da *Merck* (Darmstadt, Alemanha) e a alumina (Al_2O_3) utilizada de 70-230 mesh ASTM, idem. Solução de surrogates deuterados que continham, naftaleno (d8), antraceno (d10), pireno (d10), benzo[a]pireno (d12) obtidos do Cambridge Isotope Laboratories (Andover, Massachusetts, USA). Decafluorobifenil usado como padrão interno foi obtido pela Merck (Hohenbrunn, Germany). A solução padrão obtida de Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) aplicada era constituída de uma mistura dos 16 HPA considerados prioritários pela US EPA: naftaleno (N), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE), fluoreno (F), fenantreno (P), antraceno (A), fluoranteno (Fl), pireno (Py), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (C), benzo[b]fluoranteno (BbFl), benzo[k]fluoranteno (BkFl), benzo[a]pireno (BaPy), indeno[1,2,3-cd]pireno (IPy), dibenzo[a,h]antraceno (DBA), benzo[ghi]perileno (Bper).

As vidrarias utilizadas previamente lavadas com detergente alcalino, Extran AP13, da *Merck* (Darmstadt, Alemanha), seguido do enxague com água deionizada. Para evitar a presença de possíveis interferentes, o material foi descontaminado em mufla à 400 °C por até 4h, sucedida pela estocagem, na qual foram mantidas envoltas em papel de alumínio.

4.4.2.2 Equipamentos

Os HPA foram determinados por cromatografia à gás TRACE-GC (Manchester, UK) acoplado a um espectrômetro de massas TRACE-MS (Thermo Finnigan) no modo impacto por elétron (70eV energia de ionização, aplicando a técnica monitoramento de íon seletivo (Selected Ion Monitoring). O cromatógrafo equipado com coluna de sílica fundida DB5-MS, de dimensões 30 m × 0.25 mm ID × 0.25 µm film thickness (Teknokroma, Barcelona, Spain). Hélio foi utilizado

como gás de arraste (99.9995%). A temperatura empregada no forno foi de 60 °C por 1 min e a programação de 14 °C min⁻¹ para 200 °C, de 7,5 °C min⁻¹ para 310 °C, mantendo a temperatura final por 5 min. O volume de 1 µL de amostra injetado no modo splitless. Os valores dos íons moleculares e os tempos de retenção para cada analito determinado por GCMS estão na Tabela 25.

Tabela 25 - Íon molecular e tempos de retenção para os HPA e padrão interno por GCMS.

| HPA | Íon molecular (m/z) | t _R (min) | HPA | Íon molecular (m/z) | t _R (min) |
|-------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| Naftaleno | 128 | 6,41 | Criseno | 228 | 18,52 |
| Acenaftileno | 152 | 9,05 | Bz[b]fluoranteno | 252 | 21,45 |
| Acenafteno | 154 | 9,37 | Bz[k]fluoranteno | 252 | 21,52 |
| Fluoreno | 166 | 10,24 | Bz(a)pireno | 252 | 22,28 |
| Fenantreno | 178 | 11,93 | Indeno[1,2,3-cd]pireno | 276 | 25,04 |
| Antraceno | 178 | 12,01 | Dibenzo[a,h]antraceno | 276 | 25,60 |
| Fluoranteno | 202 | 14,55 | Benzo[g,h,i]perileno | 278 | 25,12 |
| Pireno | 202 | 15,08 | Decafluorobifenil | 265/334 | 5,61 |
| Benzo[a]antraceno | 228 | 18,4 | | | |

Equipamento utilizado para etapa de extração PSE-One (Applied Instrument, USA). Analisador de carbono total (LECO CR-412 Carbon Analyzer, detector de infravermelho (IR)) e auto-amostrador rack Glazed.

4.4.2.3 Análise Elementar

Foi realizada previamente a análise elementar das amostras e determinados os teores totais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S). O teor de carbono total foi examinado colocando aproximadamente 0.350 g de sedimento, moído e homogeneizado em uma cela de combustão limpa e isenta de carbono residual, colocada num suporte e em seguida, carregada através de um amostrador automático para o analisador de carbono (LECO CR-412). No analisador, o sedimento é levado à combustão à 1350 °C numa atmosfera com oxigênio e o carbono presente é convertido a CO_{2(g)}, que ao forma-se é carregado pelo fluxo de gás para a célula do detector de infravermelho não dispersivo (NDIR) ajustado seletivamente para responder ao CO_{2(g)}. A área integrada sob o sinal detectado é proporcional à quantidade de CO₂ que passa através da célula do detector ¹⁰⁵. O instrumento foi previamente calibrado com padrão de carbonato de cálcio com alta pureza (99,95%, contendo 12% de C).

4.4.2.4 Extração HPA

As amostras foram liofilizadas por 72h e homogeneizadas em peneiras de alumínio de 100 µm. Em seguida, estas foram estocadas em recipientes de alumínio e mantidas sobre refrigeração à 0°C ¹⁰⁶.

O procedimento realizado em cinco etapas: 1) Adição de surrogates deuterados; 2) Extração; 3) Limpeza 4) Pré-concentração e 5) Adição de padrão interno. Na primeira etapa, foram pesadas 5 g da amostra. A cada massa pesada foram adicionados 5 ppb do surrogate deuterado que continham, naftaleno (d8), antraceno (d10), pireno (d10), benzo[a]pireno (d12) obtidos do Cambridge Isotope Laboratories (Andover, Massachusetts, USA). Após homogeneização em vortex, as mesmas foram mantidas sob refrigeração à 0°C em overnight. As extrações foram realizadas em equipamento PSE-One (Applied Instrument, USA) usando uma solução de acetona/hexano 1:1, sob temperatura de 110°C, pressão de 140 bar durante três ciclos de 15 min ⁹⁵. Os extratos obtidos reduzidos até cerca de 1,0 mL com a purga suave de gás nitrogênio. A etapa de limpeza das amostras foi efetuada em coluna de vidro empacotadas com 5 g de Al₂O₃. O processo de ativação, consistiu em, manter a alumina à 400°C por no mínimo 4h em mufla. Antes do uso esta foi mantida em dessecador. Ao topo da coluna foi adicionado cerca de 1g de sulfato de sódio anidro. Após empacotamento acrescentada a alíquota de 1mL da amostra obtida na evaporação, a eluição da amostra ocorreu pela adição de 10 mL de hexano à 100% v/v, após obtenção da primeira fração. Foram adicionados 10 mL da solução hexano/acetato de etila 9:1. Obtendo-se assim, a segunda fração da amostra. As amostras foram pré-concentradas até cerca de 150 µL e transferidas para vials ⁴¹. A cada vial foi adicionado o padrão interno, decafluorobifenil, com concentração final de 1ppb. Todo o procedimento ocorreu em duplicata para as amostras e brancos realizados em cada etapa distinta.

4.4.2.5 Validação

Os métodos de extração e digestão foram validados segundo as normas da IUPAC. A exatidão foi avaliada pela determinação dos analitos em material de referência certificado de sedimento marinho (HS-3, Montreal Road Ottawa, Ontario, Canada) para os HPA. Também foram realizados ensaios de adição/recuperação (Skype). Na qual, para os HPA os padrões de surrogates deuterados contendo, naphthalene d8, anthracene d10, pyrene d10 e benzo(a)pyrene d12 foram adicionados às amostras de sedimentos do rio Capivara. A precisão foi expressa, em termos de desvio padrão relativo (RSD), os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados

pela relação ($3\sigma/s$) e ($10\sigma/s$), respectivamente, sendo σ o desvio padrão do branco e s o coeficiente angular da curva de calibração.

A linearidade verificada através da curva analítica de calibração. Para sua elaboração foi utilizada solução padrão PAHs mix 9 [16 EPA], contendo os 16 PAHs considerados prioritários pela EPA.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.5.1 Análise Elementar

Os resultados obtidos para análise elementar das amostras encontram-se na Tabela 26. O teor de C total é dado em termos de percentagem e representa o somatório das frações de ambos os carbonos, orgânico e inorgânico constituintes das amostras de sedimentos. As amostras de sedimentos do rio capivara apresentou teor de C total variando de 0.45 a 5.28%. Os valores correspondentes aos teores de N e S permaneceram constantes, exceto P2 com 0.28% de S.

Tabela 26 - Resultados obtidos para análise elementar (C, N e S) expressos em %m/m.

| Amostra | C (%) | N (%) | S (%) | Amostra | C (%) | N (%) | S (%) |
|----------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|
| P1 | 0,45 | 0,05 | 0,1 | P7 | 2,43 | 0,05 | 0,1 |
| P2 | 5,28 | 0,28 | 0,1 | P8 | 1,34 | 0,05 | 0,1 |
| P3 | 2,80 | 0,05 | 0,1 | P9 | 1,74 | 0,05 | 0,1 |
| P4 | 1,89 | 0,05 | 0,1 | P11 | 1,1 | 0,05 | 0,1 |
| P5 | 2,34 | 0,05 | 0,1 | P12 | 0,91 | 0,05 | 0,1 |
| P6 | 2,12 | 0,05 | 0,1 | P13 | 0,80 | 0,05 | 0,1 |

4.5.2 Validação

Para a curva analítica a faixa dinâmica definida de 0-1000 ng g⁻¹. O coeficiente de correlação (R) indicou valores acima de 0.997, gerando-se boa linearidade, conforme Tabela 27.

Tabela 27 - Faixa dinâmica linear e coeficiente de correlação (R^2) para os HPA obtidos por GCMS.

| HPA | Faixa dinâmica ng g ⁻¹ | R | HPA | Faixa dinâmica ng g ⁻¹ | R ² |
|-------------------|--------------------------------------|--------|------------------------|--------------------------------------|----------------|
| Naftaleno | 0-1000 | 0,9993 | Bz(a)pireno | 0-1000 | 0,9972 |
| Acenaftileno | 0-1000 | 0,9987 | Indeno[1,2,3-cd]pireno | 0-1000 | 0,9981 |
| Acenafteno | 0-1000 | 0,9989 | Dibenzo[a,h]anthaceno | 0-1000 | 0,9977 |
| Fluoreno | 0-1000 | 0,9985 | Benzo[g,h,i]perileno | 0-1000 | 0,9981 |
| Fenantreno | 0-1000 | 0,9982 | Metil naftaleno | 0-1000 | 0,9990 |
| Antraceno | 0-1000 | 0,9977 | Dimetil naftaleno | 0-1000 | 0,9990 |
| Fluoranteno | 0-1000 | 0,9982 | Metil fenantreno | 0-1000 | 0,9981 |
| Pireno | 0-1000 | 0,9989 | Dimetil fenantreno | 0-1000 | 0,9985 |
| Benzo[a]antraceno | 0-1000 | 0,9978 | Metil pireno | 0-1000 | 0,9982 |
| Criseno | 0-1000 | 0,9982 | Perileno | 0-1000 | 0,9972 |
| Bz[b]fluoranteno | 0-1000 | 0,9976 | Benzo[e]pireno | 0-1000 | 0,9972 |
| Bz[k]fluoranteno | 0-1000 | 0,9975 | | | |

Tabela 28 - Limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e desvio padrão relativo (RSD) dos HPA por GCMS.

| HPA | LD ng g ⁻¹ | LQ ng g ⁻¹ | RSD % | HPA | LD ng g ⁻¹ | LQ ng g ⁻¹ | RSD % |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|----------|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------|
| Naftaleno | 1,06 | 3,54 | 1,6 | Bz(a)pireno | 0,11 | 0,37 | 4,5 |
| Acenaftileno | 0,04 | 0,15 | 1,8 | Indeno[1,2,3-cd]pireno | 0,12 | 0,38 | 1,4 |
| Acenafteno | 0,12 | 0,39 | 5,2 | Dibenzo[a,h]anthaceno | 0,02 | 0,08 | 4,4 |
| Fluoreno | 1,56 | 5,18 | 6,3 | Benzo[g,h,i]perileno | 0,22 | 0,73 | 7,5 |
| Fenantreno | 1,52 | 5,07 | 1,5 | Metil naftaleno | 2,4 | 7,9 | 1,2 |
| Antraceno | 1,39 | 4,64 | 3,1 | Dimetil naftaleno | 2,4 | 7,9 | 1,2 |
| Fluoranteno | 2,18 | 7,27 | 13,9 | Metil fenantreno | 0,48 | 1,6 | 10,7 |
| Pireno | 4,94 | 16,47 | 9,8 | Dimetil fenantreno | 0,15 | 0,49 | 6,4 |
| Benzo[a]antraceno | 0,18 | 0,62 | 5,3 | Metil pireno | 0,26 | 0,86 | 4,8 |
| Criseno | 0,69 | 2,29 | 7,1 | Perileno | 0,11 | 0,37 | 4,5 |
| Bz[b]fluoranteno | 0,39 | 1,31 | 4,4 | Benzo[e]pireno | 0,11 | 0,37 | 4,5 |
| Bz[k]fluoranteno | 0,16 | 0,52 | 4,6 | | | | |

Na Tabela 28, encontram-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e o desvio padrão relativo (RSD) para cada HPA conforme as recomendações da IUPAC. O método apresentou precisão satisfatória variando de 1.4 a 14%.

Os resultados obtidos pelo material de referência certificado estão apresentados na Tabela 29. Não foi verificada nenhuma diferença significativa entre os valores obtidos e o valor certificado, na comparação estatística pelo teste t, considerando um nível de 95% de confiança.

Tabela 29 - Resultados do material de referência certificado sedimento marinho HS-3.

| | Valor encontrado | Valor certificado | Conf. Interval |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ |
| Naphthalene | 8,2 | 9 | 8,3 - 9,7 |
| Acenaphthylene | 0,4 | 0,3 | 0,2 - 0,4 |
| Acenaphthene | 3,0 | 4,5 | 3,0 - 6,0 |
| Fluorene | 12,1 | 13,3 | 10,2 - 16,4 |
| Phenanthrene | 75 | 85 | 65 - 105 |
| anthracene | 13,5 | 13,4 | 12,9 - 13,9 |
| Fluoranthene | 54,2 | 60 | 51 - 69 |
| Pyrene | 42,5 | 39 | 30 - 48 |
| Bz(a)anthracene | 13,0 | 14,6 | 12,6 - 16,6 |
| Chrysene | 16 | 14,1 | 12,1 - 16,1 |
| Bz(b)fluoranthene | 8,00 | 7,7 | 6,5 - 8,9 |
| Bz(k)fluoranthene | 3,0 | 2,8 | 0,8 - 4,8 |
| Bz(a)pyrene | 7,3 | 7,4 | 3,0 - 7,0 |
| Indene[1,2,3-cd]pyrene | 6,6 | 5,4 | 4,1 - 6,7 |
| Dibenzo[a,h]anthracene | 0,9 | 1,3 | 0,8 - 1,8 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 4,5 | 5 | 3,0 - 7,0 |

Para avaliar a exatidão também foram realizados ensaios de adição/recuperação, nos quais soluções padrões de surrogates deuterados a 50 ng g^{-1} foram adicionados às amostras de sedimento, produziram as recuperações percentuais para os analitos de 62-112%, conforme dados da Tabela 30. Destacando-se, o naftaleno, o analito com os mais baixos percentuais de recuperação, em torno de 60% em algumas amostras. Este analito tem maior pressão de vapor, por isso é reconhecido como o composto mais volátil dentre os HPA, sendo admissível que

ocorram algumas perdas durante o processo de tratamento das amostras. Portanto, de modo geral, as recuperações observadas foram satisfatórias.

Tabela 30 - Resultados para adição/recuperação dos padrões de surrogates deuterados (naftaleno, antraceno, pireno e bz[a]pireno) adicionados às amostras de sedimento (expressos em %).

| Amostras | Recuperação % | | | |
|------------|---------------|-----------|--------|-------------|
| | Naftaleno | Antraceno | Pireno | Bz[a]pireno |
| | d8 | d10 | d10 | d12 |
| S1 | 62 | 77 | 100 | 95 |
| S2 | 64 | 87 | 87 | 80 |
| S3 | 66 | 98 | 90 | 98 |
| S4 | 65 | 105 | 97 | 111 |
| S5 | 109 | 112 | 82 | 97 |
| S6 | 96 | 82 | 80 | 85 |
| S7 | 60 | 71 | 85 | 95 |
| S8 | 112 | 95 | 92 | 102 |
| S9 | 64 | 74 | 85 | 107 |
| S11 | 62 | 80 | 82 | 81 |
| S12 | 68 | 83 | 90 | 95 |
| S13 | 79 | 95 | 106 | 94 |

4.5.3 Teores de HPA nos sedimentos do rio Capivara

Na Tabela 31 encontram-se as concentrações de HPA obtidas para as amostras de sedimento do rio Capivara. Foram identificados e quantificados nas amostras um total de 23 HPA. Além dos 16 prioritários foi possível a identificação de compostos alquilados como metil-naftaleno, dimetil-naftaleno, metil e dimetil fenantreno, metil pireno, benzo(e)pireno e perileno. A concentração total ($\Sigma_{23}\text{HPA}$) variou de 0,260 a 2,10 $\mu\text{g g}^{-1}$, com média de 1,00 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para os 16 HPA prioritários a concentração média obtida foi de ($\Sigma_{16}\text{HPA}$) 0,642 $\mu\text{g g}^{-1}$, e concentrações mínima e máxima de 0,174 e 1,29 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Os níveis de HPA examinados no rio Capivara são inferiores aos valores encontrados nas baías das principais capitais brasileiras, como a Baía de Santos (São Paulo), Guanabara (Rio de Janeiro) e de Todos os Santos (Bahia) de acordo com a Tabela 24. Vale ressaltar que estas baías possuem grau de exploração industrial superior, abrigam os principais portos dos respectivos

estados e fazem parte da região estuária, possuindo assim, um ambiente mais propício para a adsorção de poluentes hidrofóbicos em consequência da alta salinidade da zona estuária. Os pontos de amostragem escolhidos estão posicionados distantes da zona estuária do rio Capivara, então comparou-se os resultados também, com outros rios brasileiros de água doce verificando que, os valores encontrados estão próximos aos do reservatório de Bariri do rio Tietê no estado de São Paulo e dos rios Cocó e Ceará no estado do Ceará. Logo, os níveis de HPA do rio Capivara são semelhantes aos de rios localizados em centros urbanos brasileiros.

A análise de variância (ANOVA) mostrou que existe diferença significativa entre os níveis detectados dos 23 HPA ($F=4,3$ e $p<3,2\times 10^{-9}$) e nos diferentes pontos de amostragem ($F=6,1$ e $p<5,9\times 10^{-9}$). Dentre os pontos de amostragem, os que apresentaram o maior somatório total de HPA ($\Sigma_{23}\text{HPA}$) foram S1, S2, S3, S4, S5 e S7 e os pontos S6, S11, S12 e S13 com menor somatório, correspondendo a valores de 1,62; 2,09; 1,95; 1,38; 1,39 e 0,997 $\mu\text{g g}^{-1}$ para S1, S2, S3, S4, S5 e S7 e 0,260; 0,384; 0,315; 0,363 $\mu\text{g g}^{-1}$ para S6, S11, S12 e S13, respectivamente, como expõe a Figura 15.

Classificando os HPA de acordo com a sua estrutura molecular, tem-se HPA com: dois anéis (naftaleno), três anéis (acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno e antraceno), quatro anéis (fenantreno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno), cinco anéis (benzo(b)fluorantreno, benzo(k)fluorantreno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno) e seis anéis (Indeno(1,2,3)pireno e benzo(g,h,i)perileno)⁴⁰. Seguindo esta classificação os HPA de três e quatro anéis, ou seja, de baixa massa molar são os mais abundantes nos sedimentos do rio Capivara. Juntos eles representam de 58-90% do $\Sigma_{16}\text{HPA}$ detectados, conforme mostra Figura 16. A abundância percentual dos compostos de 3 anéis variou de 21-67% e de quatro anéis de 12-52%. Nos pontos de amostragem 9 e 13 foram observados os maiores teores de compostos de três anéis, equivalendo a 66% e 67% do $\Sigma_{16}\text{HPA}$, indicando que nos sedimentos do rio Capivara, os teores de HPA considerados com potencial carcinogênico (4, 5 e 6 anéis) pela US EPA são minoritários¹⁰⁷.

Dentre os HPA de baixa massa molar, os maiores teores foram observados para o fenanthrene, fluoranteno, pireno e os alquilados metil-fenantreno e metil-pireno com concentrações médias de 0,154; 0,085; 0,085; 0,079 e 0,083 $\mu\text{g g}^{-1}$, para fenanthrene, fluoranteno, pireno, metil-fenantreno e metil-pireno, respectivamente. Rocha et al⁹⁹ analisaram

HPA em amostras de sedimentos dos rio Tietê, e de modo similar os HPA fenanthrene, fluoranteno, pireno apresentaram os maiores teores nos reservatórios de Pinheiros e Bariri.

Figura 15 - Distribuição total de HPA nas amostras de sedimento do rio Capivara

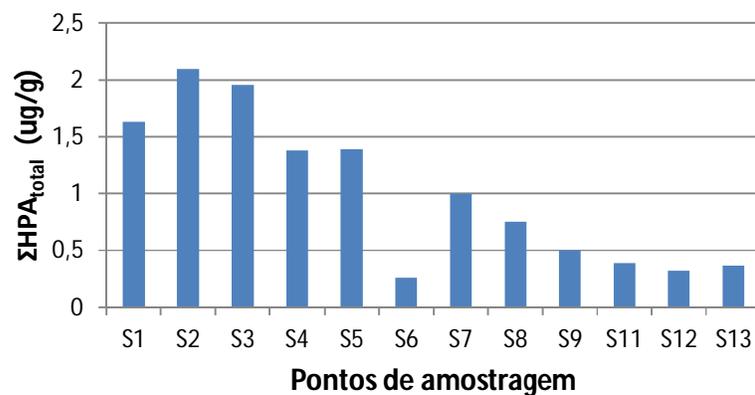


Figura 16 - Abundância percentual de HPA de acordo com número de anéis (2, 3, 4, 5 e 6) nos pontos de amostragem do rio Capivara.

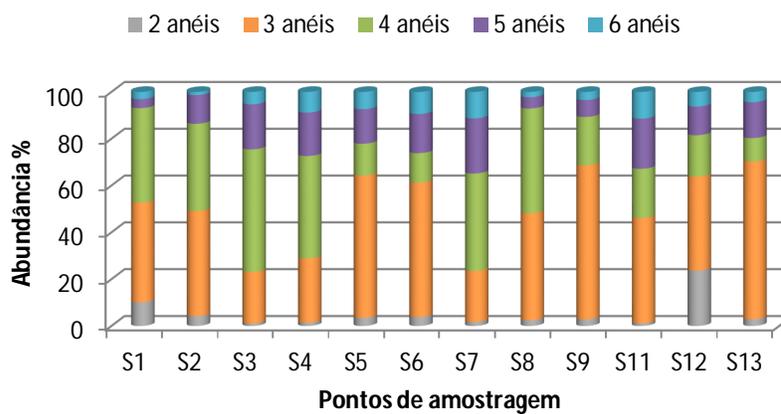


Tabela 31 - Valores obtidos para os HPA identificados nas amostras de sedimento do Rio Capivara expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

| HPA | Amostras de Sedimentos do Rio Capivara ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 | S9 | S11 | S12 | S13 |
| N | 0.073 \pm 0.001 | 0.049 \pm 0.001 | 0.014 \pm 0.001 | 0.013 \pm 0.001 | 0.033 \pm 0.002 | 0.007 \pm 0.001 | 0.012 \pm 0.001 | 0.016 \pm 0.003 | 0.013 \pm 0.001 | <0.003 | 0.047 \pm 0.015 | 0.010 \pm 0.001 |
| ACY | 0.005 \pm 0.001 | 0.014 \pm 0.001 | 0.017 \pm 0.001 | 0.030 \pm 0.001 | 0.095 \pm 0.011 | 0.011 \pm 0.001 | 0.013 \pm 0.001 | 0.004 \pm 0.001 | 0.004 \pm 0.001 | 0.004 \pm 0.001 | 0.018 \pm 0.014 | 0.004 \pm 0.001 |
| ACE | 0.031 \pm 0.002 | 0.026 \pm 0.002 | 0.028 \pm 0.001 | 0.028 \pm 0.001 | 0.028 \pm 0.003 | 0.009 \pm 0.001 | 0.020 \pm 0.001 | 0.011 \pm 0.001 | 0.009 \pm 0.001 | 0.007 \pm 0.001 | 0.014 \pm 0.006 | 0.011 \pm 0.001 |
| F | 0.033 \pm 0.002 | 0.041 \pm 0.002 | 0.031 \pm 0.001 | 0.021 \pm 0.001 | 0.079 \pm 0.010 | 0.006 \pm 0.001 | 0.019 \pm 0.001 | 0.017 \pm 0.002 | 0.026 \pm 0.002 | 0.046 \pm 0.004 | 0.015 \pm 0.006 | 0.183 \pm 0.001 |
| P | 0.218 \pm 0.02 | 0.392 \pm 0.004 | 0.157 \pm 0.001 | 0.119 \pm 0.007 | 0.305 \pm 0.037 | 0.059 \pm 0.002 | 0.059 \pm 0.006 | 0.248 \pm 0.024 | 0.235 \pm 0.002 | 0.033 \pm 0.002 | 0.0128 \pm 0.008 | 0.012 \pm 0.001 |
| A | 0.022 \pm 0.001 | 0.042 \pm 0.001 | 0.050 \pm 0.001 | 0.049 \pm 0.002 | 0.071 \pm 0.007 | 0.015 \pm 0.001 | 0.035 \pm 0.001 | 0.020 \pm 0.002 | 0.022 \pm 0.002 | 0.006 \pm 0.001 | 0.020 \pm 0.007 | 0.013 \pm 0.001 |
| Fl | 0.141 \pm 0.004 | 0.163 \pm 0.069 | 0.282 \pm 0.006 | 0.158 \pm 0.011 | 0.035 \pm 0.001 | <0.007 | 0.099 \pm 0.004 | 0.077 \pm 0.001 | 0.026 \pm 0.002 | 0.010 \pm 0.001 | 0.009 \pm 0.003 | <0.007 |
| Py | 0.092 \pm 0.009 | 0.174 \pm 0.080 | 0.211 \pm 0.002 | 0.118 \pm 0.006 | 0.037 \pm 0.005 | <0.016 | 0.083 \pm 0.007 | 0.202 \pm 0.004 | 0.050 \pm 0.007 | <0.016 | <0.016 | <0.016 |
| BaA | 0.029 \pm 0.002 | 0.044 \pm 0.009 | 0.087 \pm 0.002 | 0.060 \pm 0.003 | 0.031 \pm 0.001 | 0.006 \pm 0.0001 | 0.049 \pm 0.002 | 0.008 \pm 0.001 | 0.009 \pm 0.001 | 0.009 \pm 0.001 | 0.007 \pm 0.001 | 0.006 \pm 0.001 |
| C | 0.031 \pm 0.004 | 0.046 \pm 0.008 | 0.095 \pm 0.002 | 0.057 \pm 0.002 | 0.026 \pm 0.001 | 0.006 \pm 0.0001 | 0.049 \pm 0.002 | 0.007 \pm 0.001 | 0.008 \pm 0.001 | 0.010 \pm 0.001 | 0.005 \pm 0.001 | 0.005 \pm 0.001 |
| BbFl | <0.001 | 0.053 \pm 0.002 | 0.069 \pm 0.001 | 0.058 \pm 0.002 | 0.043 \pm 0.003 | 0.007 \pm 0.001 | 0.047 \pm 0.001 | 0.010 \pm 0.001 | 0.009 \pm 0.001 | 0.012 \pm 0.001 | 0.006 \pm 0.001 | 0.013 \pm 0.001 |
| BkFl | <0.001 | 0.034 \pm 0.002 | 0.052 \pm 0.001 | 0.038 \pm 0.001 | 0.031 \pm 0.001 | 0.007 \pm 0.001 | 0.036 \pm 0.001 | 0.008 \pm 0.001 | 0.007 \pm 0.001 | 0.011 \pm 0.001 | 0.006 \pm 0.001 | 0.008 \pm 0.001 |
| BaPy | 0.013 \pm 0.001 | 0.040 \pm 0.008 | 0.067 \pm 0.001 | 0.039 \pm 0.001 | 0.034 \pm 0.001 | 0.008 \pm 0.001 | 0.041 \pm 0.001 | 0.008 \pm 0.001 | 0.009 \pm 0.001 | 0.012 \pm 0.001 | 0.006 \pm 0.001 | 0.022 \pm 0.001 |

| | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| IPy | 0.012±0.001 | 0.007±0.001 | 0.033±0.001 | 0.047±0.001 | 0.039±0.001 | 0.010±0.001 | 0.045±0.002 | 0.009±0.001 | 0.009±0.001 | 0.017±0.002 | 0.007±0.001 | 0.008±0.001 |
| DBA | 0.013±0.001 | 0.014±0.003 | 0.059±0.001 | 0.032±0.001 | 0.032±0.001 | 0.008±0.001 | 0.034±0.001 | 0.007±0.001 | 0.007±0.001 | 0.012±0.001 | 0.006±0.001 | 0.007±0.001 |
| Bper | 0.010±0.001 | 0.009±0.001 | 0.035±0.002 | 0.032±0.001 | 0.031±0.001 | 0.006±0.001 | 0.032±0.001 | 0.006±0.001 | 0.006±0.001 | 0.007±0.001 | 0.006±0.001 | 0.006±0.001 |
| BaPy | 0.056±0.001 | 0.049±0.001 | <0.008 | <0.008 | 0.077±0.007 | <0.008 | <0.008 | 0.023±0.003 | 0.012±0.001 | <0.008 | 0.071±0.006 | <0.008 |
| C2N | 0.168±0.002 | 0.197±0.016 | 0.061±0.002 | 0.053±0.003 | <0.008 | 0.045±0.002 | 0.023±0.005 | <0.008 | <0.008 | <0.008 | <0.008 | <0.008 |
| C1P | 0.291±0.011 | 0.349±0.041 | 0.134±0.002 | 0.112±0.002 | <0.002 | <0.002 | 0.065±0.003 | <0.002 | <0.002 | <0.002 | <0.002 | <0.002 |
| C2P | 0.079±0.001 | 0.069±0.024 | 0.064±0.002 | 0.061±0.008 | 0.113±0.002 | 0.006±0.001 | 0.033±0.001 | 0.019±0.002 | 0.009±0.001 | 0.103±0.008 | 0.018±0.003 | 0.003±0.001 |
| C1Py | 0.137±0.001 | 0.188±0.087 | 0.258±0.005 | 0.137±0.009 | 0.081±0.009 | 0.006±0.001 | 0.098±0.015 | 0.029±0.001 | 0.014±0.001 | 0.036±0.005 | 0.013±0.002 | 0.003±0.001 |
| Per | 0.154±0.039 | 0.073±0.019 | 0.074±0.003 | 0.066±0.001 | 0.128±0.012 | 0.010±0.001 | 0.054±0.004 | 0.010±0.001 | 0.009±0.001 | 0.008±0.001 | 0.006±0.001 | 0.010±0.002 |
| BePy | 0.016±0.002 | 0.033±0.006 | 0.068±0.0003 | 0.042±0.010 | 0.034±0.001 | 0.008±0.002 | 0.041±0.007 | 0.007±0.001 | 0.008±0.001 | 0.013±0.001 | 0.006±0.001 | 0.006±0.001 |
| Σ₂₃ PAHs | 1.76 | 2.10 | 1.95 | 1.37 | 1.38 | 0.241 | 0.989 | 0.746 | 0.502 | 0.372 | 0.298 | 0.331 |

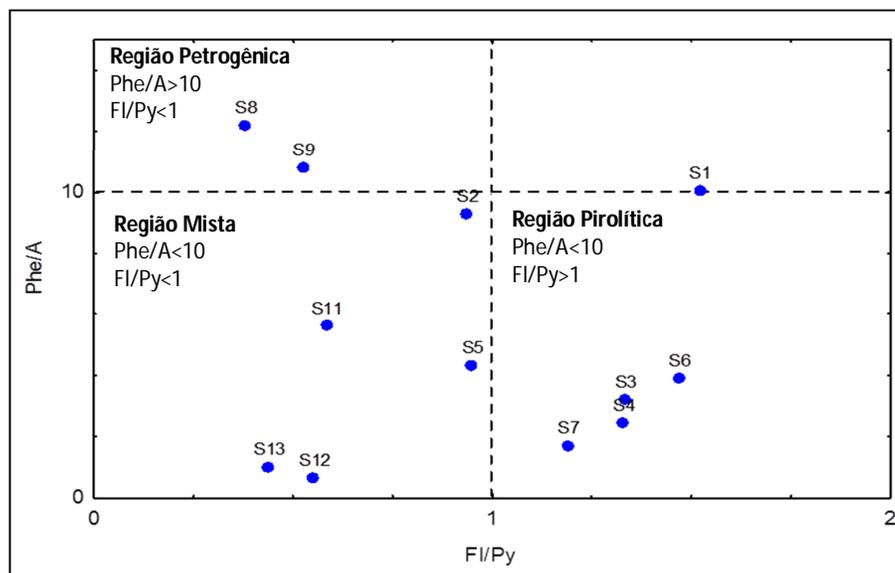
4.5.4 Investigação das fontes de HPA nos sedimentos do rio Capivara

As fontes de contaminação por HPA em sedimentos marinhos e de rios são classificadas em processos pirolíticos ou petrogênicos. Os processos pirolíticos envolvem a combustão incompleta da biomassa ou de combustíveis fósseis, os processos petrogênicos a lenta maturação da matéria orgânica, decorrente do derramamento de petróleo bruto e/ou seus derivados refinados. A investigação destas fontes de contaminação é comumente realizada através do estudo da razão molecular entre determinados HPA isômeros ⁴¹.

Diversas pesquisas informam que o predomínio de específicos HPA ou a relação entre seus isômeros servem como verdadeiros sinalizadores da origem da contaminação. Isto é possível graças às diferentes propriedades cinéticas e termodinâmicas dos HPA e ao entendimento da habilidade de distribuição relativa destes de acordo com sua estabilidade termodinâmica. Um aumento ou diminuição nas proporções entre os isômeros mais ou menos estáveis é observado quando a estabilidade termodinâmica é alcançada durante a maturação térmica gradual. Por exemplo, selecionando os isômeros de massa molecular 178 (fenantreno e antraceno), o fenantreno seria o isômero mais estável e o antraceno o menos estável. Assim um aumento nas relações entre fenantreno/ antraceno e fenantreno/(antraceno+ fenantreno) indicariam contribuição pirolítica. De maneira semelhante, a abundância relativa de HPA de baixa ou alta massa molecular indicaria origem petrogênica ou pirolítica, respectivamente ¹⁰⁸.

As relações entre os isômeros fenantreno/antraceno (Phe/A) e flurantreno/pireno (Fl/Py) aplicadas nos dados das amostras de sedimentos do rio Capivara, constam na Figura 17. As razões Phe/A <10 e Fl/Py >1 são características de processos pirolíticos, enquanto que as razões Phe/A >10 e Fl/Py <1 de processos petrogênicos ^{41; 100}. Uma quantidade expressiva das amostras está situada na região mista (pirolítico e petrogênico): S2, S5, S11, S12 e S13. A região pirolítica compreende as amostras S1, S3, S4, S6 e S7, enquanto que somente duas amostras situam-se na região petrogênica S8 e S9. Logo, a distribuição relativa das amostras evidência a coexistência dos processos petrogênicos e pirolíticos nas amostras de sedimentos.

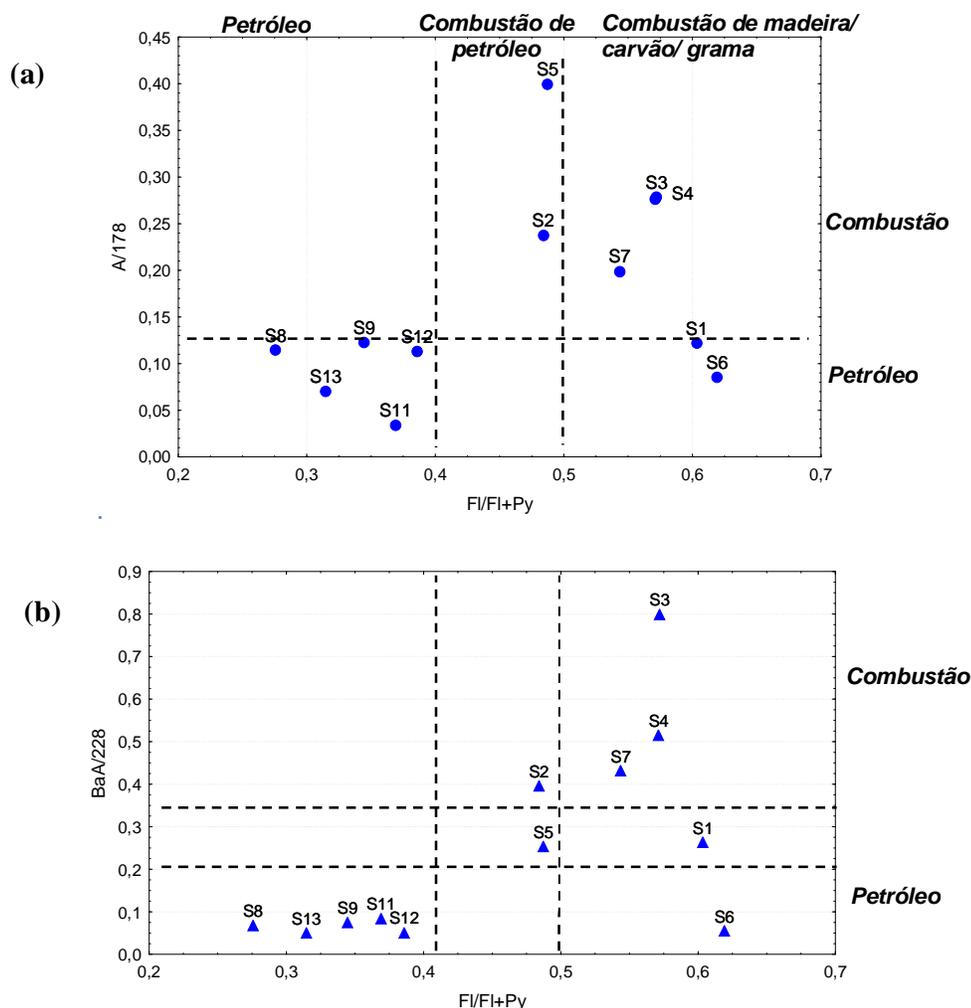
Figura 17 - . Relação Phe/A versus FI/Py para as amostras de sedimentos do rio Capivara.



A coexistência de fontes de contaminação e os processos de transformação de HPA são a principais dificuldades enfrentadas para detecção de sua origem ⁴¹. Desta forma outras relações costumam ser aplicadas para ratificar este fato. Em adição, a razão de pares isômeros A/178 versus FI/(FI+Py) e BaA/228 versus FI/(FI+Py) foram plotadas no gráfico, conforme Figura 18, baseado em Yunker et al. (2002) ¹⁰⁸. A razão A/178 permite caracterizar as amostras em duas classes, origem de petróleo ou processos de combustão. Na Figura 18 (a), verifica-se que a maioria das amostras pode ser considerada decorrente de processos de combustão ou pirolíticos ($A/178 > 0.1$) e uma baixa ocorrência de HPA originário de petróleo, assim como a razão BaA/228 aponta a distribuição das amostras entre as fontes de combustão e petróleo, conforme Figura 18 (b). Nesta relação as amostras S8, S9 são confirmadas como originária de petróleo e S1, S3, S4 e S7 como processos de combustão. Todavia as amostras que têm comportamento misto aqui integram-se ao grupo origem de petróleo (S11, S12 e S13) e combustão (S2 e S5) e finalmente, no eixo das ordenadas, temos a razão FI/(FI+Py), atingindo novamente uma alta dispersão relativa das amostras entre os processos de combustão e petróleo como fonte de HPA. Nesta relação os mesmos grupos formados em BaA/228 são percebidos. Ratificando dentre os processos pirolíticos, as amostras S1, S2, S3, S4, S5, S6 e S7, sendo S2 e S5 provenientes de processos de combustão de petróleo, S1, S3, S4, S6 e S7 de combustão de biomassa (madeira/grama) e as amostras S8, S9, S11, S12 e S13 originários de petróleo (petrogênicos). Comprovando-se mais uma vez o caráter ambíguo das amostras. Entretanto, é possível constatar

que as fontes pirolíticas podem ser predominantes, visto que as amostras decorrentes desta fonte (S1, S2, S3, S4, S5 e S7) são as que apresentam o maior teor total de HPA, enquanto que, as amostras definidas como de fonte petrogênica (S8, S9, S11, S12 e S13) os menores teores totais de HPA, vide Figura 18.

Figura 18 - . Gráficos das razões dos HPA: (a) A/178 versus FI/(FI+Py), (b) BaA/228 versus FI/(FI+Py) para as amostras de sedimentos.



É compreensível a ocorrência de fontes pirolíticas decorrentes da combustão de madeira e plantas da mata nativa, pois, o rio abriga ao longo de toda a sua extensão uma grande área verde que sofre frequentes queimadas na região, principalmente nos períodos mais secos do ano.

Os pontos S1, S2, S3, S4 e S5 estão localizados numa área pouco habitada, com vegetação de restinga mais baixa e mais susceptíveis as queimadas. O material particulado emitido pode

sofrer deposição sobre a água do rio seguidas da sedimentação e acumular-se ao longo dos anos. Nos pontos S2 e S6 há o fácil acesso ao rio onde é comum a presença de veículos automotores e podendo-se atribuir a origem da combustão de petróleo às emissões veiculares. O ponto de amostragem S5 encontra-se próximo a uma rodovia estando ainda mais sujeito a contaminação pela queima incompleta de combustíveis fósseis.

Os pontos S8, S9, S11, S12 e S13 estão localizados numa área urbana com uma ocupação demográfica crescente. A presença de veículos e pequenas embarcações para atividade recreativa são constantes, principalmente nos pontos da lagoa (S11, S12 e S13). Por conseguinte é possível atribuir a fonte de HPA ao escape destes derivados de petróleo na forma bruta (combustível não queimado) como gasolina ou diesel dos carros, óleos lubrificantes e/ou asfalto, pois compreende em sua proximidade existe uma região asfaltada.

A pavimentação das ruas ocasiona a compactação do solo e pode facilitar o arraste de efluentes urbanos e até mesmo resíduos de asfalto para o rio. Vale ressaltar ainda que, o ponto S9 está localizado próximo a um posto de combustível, susceptível a contaminação de derivados de petróleo na forma bruta, em razão de possíveis vazamentos dos tanques de estocagem associada a falta de manutenção dos mesmos.

4.5.6 Avaliação da qualidade ambiental e risco ecológico dos HPA nos sedimentos do rio Capivara

Long e Morgan ^{109;110} foram os pioneiros no desenvolvimento de diretrizes para avaliação dos efeitos de contaminantes presentes nos sedimentos sobre o ambiente aquático para o National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Anos depois seus dados foram atualizados e refinados por Macdonald et al. ¹¹¹ e adotados como diretrizes da qualidade ambiental de sedimentos (Sediment Quality Guidelines - SQG-q), pela US EPA (US Environmental Protection Agency) e pelo Canadian Sediment Quality Guidelines (CSQG-q). A avaliação dos riscos ecológicos dos HPA sobre os organismos aquáticos foi realizada segundo estas abordagens ^{103;}
¹¹¹.

Long et al. ¹¹¹ sugerem dois critérios para determinar o efeito individual dos contaminantes sobre o ambiente aquático, o ERL (effects range-low), e o ERM (effects range-median). Os valores de ERL e ERM são baseados na distribuição relativa dos dados em percentis, ou seja, os dados são organizados em ordem crescente e divididos em 100 partes iguais. No ERL

valores correspondem ao 10° percentil ou primeiro decil e no ERM valores ao 50° percentil ou a mediana dos dados. Em valores de concentração abaixo do ERL raramente ocorrem efeitos biológicos adversos agudos e/ou crônicos aos recursos biológicos ou a saúde humana. Entretanto, se os valores de concentração estiverem acima do ERM indicam que é provável a manifestação de efeitos adversos ao meio ambiente. Macdonald et al. ¹¹² considera TEL (nível de efeito limite) e PEL (nível de efeito provável) baseados nas médias geométricas dos percentis de efeito e sem efeito. TEL representa os valores limites para a ocorrência de efeitos desfavoráveis ao ambiente e o PEL representa os valores acima dos quais, efeitos desfavoráveis tem a possibilidade de acontecer.

Tabela 32 - Diretrizes dos efeitos de toxicidade para os 16 HPA prioritários e concentrações máximas em sedimentos do rio Capivara expressos em ng g⁻¹.

| HPA | SQG-q (ng g ⁻¹) | | CSQG (ng g ⁻¹) | | R.Capivara ^c (ng g ⁻¹) | |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------------|------------------|---|-------------|
| | TEL ^a | PEL ^a | ERL ^b | ERM ^b | Min | Máx |
| Naphthalene | 35 | 391 | 160 | 2100 | 3.00 | 73.1 |
| Acenaphthylene | 6 | 128 | 44 | 640 | 3.87 | 94.7 |
| Acenaphthene | 7 | 89 | 16 | 500 | 6.88 | 31.2 |
| Fluorene | 21 | 144 | 19 | 540 | 6.45 | 183 |
| Phenanthrene | 87 | 544 | 240 | 1500 | 12.4 | 392 |
| Anthracene | 47 | 245 | 853 | 1100 | 6.01 | 71.1 |
| Fluoranthene | 113 | 1494 | 600 | 5100 | 7.27 | 282 |
| Pyrene | 153 | 1398 | 665 | 2600 | 4.94 | 211 |
| Benzo(a)anthracene | 183 ^d | 1539 ^d | 261 | 1600 | 6.17 | 87.4 |
| Crysene | 183 ^d | 1539 ^d | 384 | 2800 | 4.81 | 94.7 |
| Benzo(b)fluoranthene | NA ^e | NA ^e | NA ^e | NA ^e | 1.30 | 69.2 |
| Benzo(k)fluoranthene | NA ^e | NA ^e | NA ^e | NA ^e | 0.520 | 52.2 |
| Benzo(a)pyrene | 89 | 763 | 430 | 1600 | 6.18 | 67.2 |
| Indeno(123-cd)pyrene | NA ^e | NA ^e | NA ^e | NA ^e | 6.57 | 47.0 |
| Dibenzo(ah)anthracene | 6 | 135 | 63.4 | 260 | 5.75 | 59.0 |
| Benzo(ghi)perylene | NA ^e | NA ^e | NA ^e | NA ^e | 5.80 | 34.9 |
| Σ PAH_{total} | 655 | 6676 | 4022 | 44792 | 241 | 2095 |

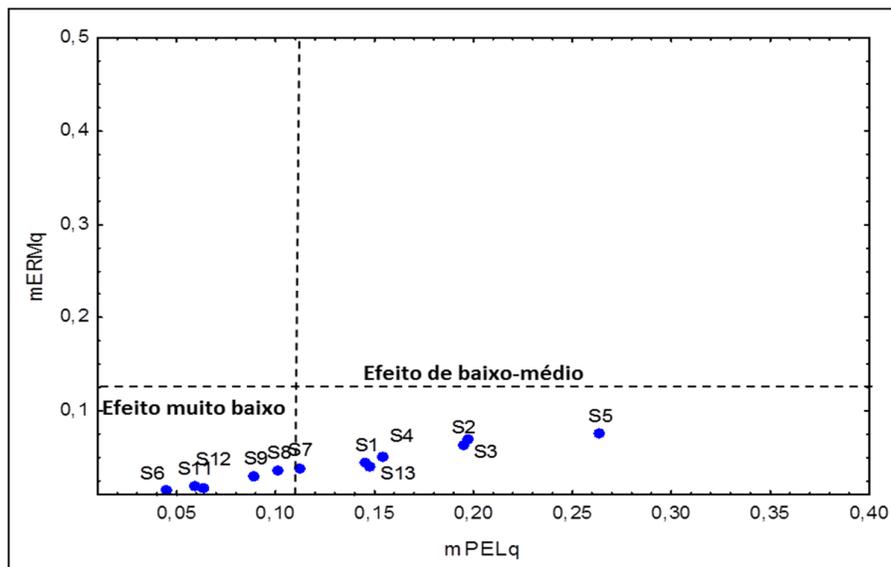
^a TEL- nível de efeito limite/PEL-nível de efeito provável; ^b ERL- efeito de variação baixa / ERM- efeito de variação média; ^c concentração mínima e máxima do Rio Capivara; ^d Benzo(a)anthracene+crysene; ^e NA- não avaliado.

A concentração máxima dos HPA individuais no rio Capivara variou de 31,2 a 392 ng g⁻¹ estão abaixo do ERM. A concentração máxima Σ_{23} HPA (2.095 ng g⁻¹) também encontra-se abaixo do ERM (44.792 ng g⁻¹) e abaixo do ERL (4.022 ng g⁻¹), contudo, alguns compostos apresentaram valores acima do ERL como o acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno, conforme Tabela 32. Assim considerando a concentração individual dos HPA presentes no rio Capivara estes indicam um risco ecológico que varia entre os níveis de efeito baixo e médio.

Quando se pensa em prejuízo ambiental, referir-se apenas as concentrações isoladas dos HPA não é suficiente, pois, não refletem a simultaneidade de todos os compostos presentes no sistema. Por isso, para avaliar os efeitos sinérgicos do total de HPA se adotou, os índices mERMq / mPELq sugeridos por Long et al. ¹¹³ e Cardellicchio et al. ¹¹⁴. Os quocientes ERMq / PELq são obtidos dividindo a concentração do HPA e seu respectivo valor de ERM / PEL, e ao final calcula-se o valor médio de cada ponto de amostragem (mERMq / mPELq). Esta abordagem permite a definição de quatro níveis de efeitos relativos à contaminação local: muito alto (mERMq > 1,5 e mPELq > 2,3), médio-alto (mERMq = 0,51-1,5; mPELq = 1,51-2,3), médio-baixo (mERMq = 0,11-0,5; mPELq = 0,11-1,5) e muito baixo (mERMq < 0,11 e mPELq < 0,11) ⁸⁶.

Os valores revelados foram plotados num gráfico mERMq versus mPELq, conforme Figura 19. Em concordância com o mERMq todas as amostras indicam um nível de efeito muito baixo, entretanto quanto ao mPELq, que possui valores mais rigorosos, verifica-se a dispersão das amostras entre os níveis de efeito baixo e moderado. Os pontos de amostragem S6, S7, S8, S9, S11 e S12 apresentaram muita baixa prioridade, ao passo que, as amostras S1, S2, S3, S4, S5 e S13 níveis de baixa-média prioridade. Assim, mais uma vez, a avaliação do efeito ecológico com base nos índices de qualidade (mSQGq) mostraram que o risco associado à contaminação simultânea do total de HPA variou de baixo a moderado nos diferentes pontos de amostragem dos sedimentos do rio Capivara.

Figura 19 - Distribuição dos índices de mERMq e mPELq para os HPA obtidos nos pontos de amostragem dos sedimentos do rio Capivara.



A US EPA classifica dentre os HPA, sete como alto potencial carcinogênico em animais são eles: crisene, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pyreno, dibenz[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno ¹¹⁵. Examinando exclusivamente o somatório destes compostos ($\Sigma\text{HPA}_{\text{carc}}$), as amostras de sedimento do rio Capivara demonstraram para os diferentes pontos de amostragem $\Sigma\text{HPA}_{\text{carc}}$ de 37 a 368 ng g^{-1} .

A legislação brasileira que estabelece as diretrizes para os sedimentos dragados em águas naturais sob jurisdição nacional também foi desenvolvida segundo Canadian Sediment Quality Guidelines (CONAMA, Resolução nº 454/2012) ¹¹⁶. De acordo com estes critérios a presença de HPA pode ser classificada como de nível 1, ou seja existe uma baixa probabilidade de efeitos adversos à saúde.

4.5 CONSIDERAÇÕES PARCIAS

Foi possível quantificar no total de 23 HPA nas amostras de sedimentos do rio Capivara. O somatório obtido variou de (ΣHPA_{23}) 0,260 a 2,10 $\mu\text{g g}^{-1}$. Considerando sua classificação de acordo com o número de anéis, os compostos com três e quatro anéis predominaram, representando de 58-90% do total de HPA detectados, dentre os quais o fenantreno, fluorantreno e pireno foram os mais abundantes.

O estudo da razão molecular indicou majoritariamente origem pirolítica, decorrente da combustão de biomassa e produtos refinados de petróleo, entretanto, a coexistência dos processos petrogênicos e pirolíticos foi detectada em alguns pontos de amostragem.

Determinou-se o risco ecológico examinando as diretrizes de qualidade dos sedimentos (SQG). Pode-se notar que, todas as concentrações dos HPA individuais estão abaixo do ERM. A concentração máxima $\Sigma_{23}\text{HPA}$ (2.10 $\mu\text{g g}^{-1}$) igualmente encontra abaixo do ERM total (44.792 ng g^{-1}) e do ERL total (4.022 ng g^{-1}). Para avaliar o sinergismo entre os HPA, os índices de qualidade (mSQGq) foram utilizados, e estabeleceram que, o risco associado à contaminação simultânea do total de HPA variou de baixo a moderado nos diferentes pontos de amostragem dos sedimentos do rio Capivara.

CAPÍTULO V:
CONSIDERAÇÕES FINAIS

5. O CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho possibilitou a determinação de contaminantes orgânicos (HPAs) e inorgânicos (metais e metaloides) em amostras de água e sedimentos do rio Capivara empregando diferentes técnicas analíticas. A análise exploratória dos dados permitiu a obtenção das correlações entre as variáveis estudadas, a visualização da distribuição amostral e a previsão das possíveis fontes dos contaminantes. Também foi realizada a avaliação dos riscos ecotoxicológicos associados a cada contaminante nas diferentes matrizes através das diretrizes de qualidade ambiental nacionais (CONAMA) e internacionais (US EPA).

Foram determinados em amostras de águas superficiais os elementos Ba, Cu, Fe, Pb, Ni, V, Sb e As empregando ICP-MS. A análise por componentes principais permitiu a caracterização das amostras por períodos sazonais, as amostras coletadas no período chuvoso apresentaram maiores valores de pH e Pb e menores valores de turbidez em comparação com amostras da estação chuvosa. Todos os elementos analisados estavam abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, Resolução nº 357/2005 do CONAMA, para águas naturais Classe II.

Foi possível a identificação e quantificação de 18 constituintes inorgânicos nas amostras de sedimento do rio Capivara dentre eles As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Co, Mn, Fe, Ti, V, La, U, Se, Cs e Sr empregando ICP-MS e ICP OES e 23 compostos orgânicos, os 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela US EPA e 7 compostos alquilados como metil-naftaleno, dimetil-naftaleno, metil e dimetil fenantreno, metil pireno, benzo(e)pireno e perileno.

A biodisponibilidade dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos do rio Capivara foi determinada através da metodologia SVA/MES e avaliada em função das concentrações de metais, matéria orgânica e sulfeto pela expressão $\Sigma[MES]-[SVA]/f_{co}$ proposta pela US EPA, cujos valores obtidos indicaram um baixo risco de efeitos adversos a biota local.

A comparação das concentrações dos elementos As, Cd, Cu, Pb, Ni e Zn com a Resolução nº 454/2012 do CONAMA para sedimentos de água doce, mostrou que todos encontram-se abaixo do limite máximo estabelecido (nível 2), ou seja, não apresentam risco à biota local. O potencial de contaminação dos demais elementos (Co, Ba, A, Fe, Mn, Ti, V, U, Cs e Sr) foi avaliado através do índice geoquímico (Igeo), cujos valores foram inferiores a 1, caracterizando o ambiente como não poluído pelos metais citados. Exceto para Ba que apresentou poluição moderada, considerando o fundo geoquímico regional.

Através do fator de enriquecimento (FE) foi possível classificar a origem dos metais e metaloides detectados como naturais devido a processos como o intemperismo de rochas e a erosão do solo.

Foi possível quantificar no total, 23 HPA nas amostras de sedimentos do rio Capivara. O somatório obtido variou de (ΣHPA_{23}) 0,260 a 2,10 $\mu\text{g g}^{-1}$. Considerando sua classificação de acordo com o número de anéis, os compostos com três e quatro anéis predominaram, representando de 58-90% do total de HPA detectados, dentre os quais o fenantreno, fluorantreno e pireno foram os mais abundantes.

O estudo da razão molecular indicou majoritariamente origem pirolítica, decorrente da combustão de biomassa e produtos refinados de petróleo, entretanto, a coexistência dos processos petrogênicos e pirolíticos foi detectada em alguns pontos de amostragem.

Determinou-se o risco ecológico examinando as diretrizes de qualidade dos sedimentos (SQG). Pode-se notar que, todas as concentrações dos HPA individuais estão abaixo do ERM. A concentração máxima $\Sigma_{23}\text{HPA}$ (2.10 $\mu\text{g g}^{-1}$) igualmente encontra-se abaixo do ERM total (44.792 ng g^{-1}) e do ERL total (4.022 ng g^{-1}). Para avaliar o sinergismo entre os HPA, os índices de qualidade (mSQGq) foram utilizados, e estabeleceram que o risco associado à contaminação simultânea do total de HPA variou de baixo a moderado nos diferentes pontos de amostragem dos sedimentos do rio Capivara.

Diante do exposto acima, o rio Capivara não mostrou evidências de contaminação pelos compostos orgânicos e inorgânicos determinados nas amostras de água e sedimento. Mostrou que o crescimento demográfico e a exploração industrial na região não têm ocasionado, em detrimento da qualidade ambiental deste ecossistema, que encontra-se preservada. Vale ressaltar a relevância desses dados para a manutenção dos níveis de qualidade do rio Capivara e para pesquisas futuras na região de Camaçari.

6. REFERENCIAS

- ¹ SHAKERI, A. et al. Heavy Metal Contamination in the Shiraz Industrial Complex Zone Groundwater, South Shiraz, Iran. **World Applied Sciences Journal** v. 7, n. 4, p. 522-530, 2009. ISSN 1818-4952.
- ² ALMEIDA, F. V. et al. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1976-1985, 2007. ISSN 0100-4042.
- ³ OMS, O. M. D. S. **Elementos Traço na Nutrição e Saúde Humanas**. LTDA., E. R. São Paulo. 1 1998.
- ⁴ HO, K. T.; BURGESS, R. M. What's causing toxicity in sediments? Results of 20 years of toxicity identification and evaluations. **Environ Toxicol Chem**, v. 32, n. 11, p. 2424-32, Nov 2013. ISSN 1552-8618 (Electronic) 0730-7268 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23966219> >.
- ⁵ NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the toxicology of metals**. Department in Oxford, UK: British Library: 998 p. 2007.
- ⁶ DUFFUS, J. H. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, 2002. ISSN 1365-3075 0033-4545.
- ⁷ TASKIN, O. S.; AKSU, A.; BALKIS, N. Metal (Al, Fe, Mn and Cu) distributions and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments of the Marmara Sea and the coast of Istanbul, Turkey. **Mar Pollut Bull**, v. 62, n. 11, p. 2568-70, Nov 2011. ISSN 1879-3363 (Electronic) 0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21903226> >.
- ⁸ HILLER, E. et al. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 3, p. 598-614, 2012. ISSN 08832927.
- ⁹ LIN, C. et al. Content, enrichment, and regional geochemical baseline of antimony in the estuarine sediment of the Daliao river system in China. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 72, p. 23-28, 2012. ISSN 00092819.
- ¹⁰ JAVED, M. B.; KACHANOSKI, G.; SIDDIQUE, T. Arsenic fractionation and mineralogical characterization of sediments in the Cold Lake area of Alberta, Canada. **Sci Total Environ**, v. 500-501, p. 181-90, Dec 01 2014. ISSN 1879-1026 (Electronic) 0048-9697 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25217755> >.
- ¹¹ ZAMANI-AHMADMAHMOODI, R. et al. Spatial distribution of cadmium and lead in the sediments of the western Anzali wetlands on the coast of the Caspian Sea (Iran). **Mar Pollut Bull**, v. 74, n. 1, p. 464-70, Sep 15 2013. ISSN 1879-3363 (Electronic) 0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23806672> >.

- 12 SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 35-52, 2005. ISSN 1677-9452.
- 13 ARMID, A. et al. The distribution of heavy metals including Pb, Cd and Cr in Kendari Bay surficial sediments. **Mar Pollut Bull**, v. 84, n. 1-2, p. 373-8, Jul 15 2014. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24880681> >.
- 14 AKSU, A.; TASKIN, O. S. Organochlorine residue and toxic metal (Pb, Cd and Cr) levels in the surface sediments of the Marmara Sea and the coast of Istanbul, Turkey. **Mar Pollut Bull**, v. 64, n. 5, p. 1060-2, May 2012. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22421429> >.
- 15 HOU, D. et al. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 93, p. 135-44, Jul 2013. ISSN 1090-2414 (Electronic)
0147-6513 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23602414> >.
- 16 ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; EBRAHIMZADEH, E. Determination of cobalt in water samples by atomic absorption spectrometry after pre-concentration with a simple ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction methodology. **Open Chemistry**, v. 8, n. 3, 2010. ISSN 2391-5420.
- 17 XU, S. et al. Tungsten- and cobalt-dominated heavy metal contamination of mangrove sediments in Shenzhen, China. **Mar Pollut Bull**, v. 100, n. 1, p. 562-6, Nov 15 2015. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26323860> >.
- 18 GRAY, J. E.; EPPINGER, R. G. Distribution of Cu, Co, As, and Fe in mine waste, sediment, soil, and water in and around mineral deposits and mines of the Idaho Cobalt Belt, USA. **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 6, p. 1053-1062, 2012. ISSN 08832927.
- 19 NORDBERG, G. F. et al. CHAPTER 1 - Introduction—General Considerations and International Perspectives. In: (Ed.). **Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)**. Burlington: Academic Press, 2007. p.1-9. ISBN 978-0-12-369413-3.
- 20 AL-HUSAINI, I. et al. Levels of Cd, Cu, Pb and V in marine sediments in the vicinity of the Single Buoy Moorings (SBM3) at Mina Al Fahal in the Sultanate of Oman. **Mar Pollut Bull**, v. 83, n. 1, p. 337-42, Jun 15 2014. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24775070> >.
- 21 MACHÁČKOVÁ, L.; ŽEMBERYOVÁ, M. Cloud point extraction for preconcentration of trace beryllium and chromium in water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 4, n. 12, 2012. ISSN 1759-9660
1759-9679.
- 22 CASSELLA, R. J. et al. A biokinetic model for manganese. **SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT** p. 4179-4186, 2011.
- 23 MARCHAND, C. et al. The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferralitized ultramafic watershed (New Caledonia). **Chemical Geology**, v. 300-301, p. 70-80, 2012. ISSN 00092541.

- 24 TRAVEN, L.; FURLAN, N.; CENOV, A. Historical trends (1998-2012) of nickel (Ni), copper (Cu) and chromium (Cr) concentrations in marine sediments at four locations in the Northern Adriatic Sea. **Mar Pollut Bull**, v. 98, n. 1-2, p. 289-94, Sep 15 2015. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26146134> >.
- 25 WANG, J. et al. Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China. **Catena**, v. 129, p. 30-38, 2015. ISSN 03418162.
- 26 MANZOORI*, J. L.; SOROURADDIN, M. H.; SHEMIRAN, F. Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) and Total Chromium in Drinking Water by the Sorption of Chromium Diphenylcarbazone with Surfactant Coated Alumina. **Analytical Letters**, v. 29, n. 11, p. 2007-2014, 1996. ISSN 0003-2719
1532-236X.
- 27 PINTO, A. P. et al. Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. **Sci Total Environ**, v. 326, n. 1-3, p. 239-47, Jun 29 2004. ISSN 0048-9697 (Print)
0048-9697 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15142779> >.
- 28 BELITZ, H. D.; GROSH, W. **Química de Los Alimentos**. Acribia: Ed. Zaragoza, 1997. 1087
- 29 MCALPIN, J. G. et al. Comparison of cobalt and manganese in the chemistry of water oxidation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 21-22, p. 2445-2452, 2012. ISSN 00108545.
- 30 LEGGETT, R. W. A biokinetic model for manganese. **Sci Total Environ**, v. 409, n. 20, p. 4179-86, Sep 15 2011. ISSN 1879-1026 (Electronic)
0048-9697 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21802707> >.
- 31 TUNCEL, S. G.; TOPAL, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and sources. **Environ Sci Pollut Res Int**, v. 22, n. 6, p. 4213-21, Mar 2015. ISSN 1614-7499 (Electronic)
0944-1344 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25280504> >.
- 32 KAMAL, A. et al. A review of PAH exposure from the combustion of biomass fuel and their less surveyed effect on the blood parameters. **Environ Sci Pollut Res Int**, v. 22, n. 6, p. 4076-98, Mar 2015. ISSN 1614-7499 (Electronic)
0944-1344 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25410307> >.
- 33 HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. **J Hazard Mater**, v. 169, n. 1-3, p. 1-15, Sep 30 2009. ISSN 1873-3336 (Electronic)
0304-3894 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19442441> >.
- 34 SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 129-162, 2002. ISSN 08832927.

- 35 FUENTES, M. V. H. et al. Presencia y fuentes de hidrocarburos policíclicos aromáticos en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, Venezuela. **Interciencia: Revista de ciencia y tecnología de América**, v. 37, n. 2, p. 99-106, 2012. ISSN 0378-1844.
- 36 LEMAIRE, J. et al. PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. **Chemosphere**, v. 91, n. 3, p. 406-14, Apr 2013. ISSN 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23290942> >.
- 37 LAURENT, F. et al. Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties. **Chemosphere**, v. 86, n. 6, p. 659-664, 2012. ISSN 00456535.
- 38 PEREIRA NETTO, A. D. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000. ISSN 0100-4042.
- 39 YAMADA, T. M. Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos. **Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.**, 2006.
- 40 CHÁVEZ, I. P. A. Dos teores de HPA em aguardentes acondicionados em tonéis de Carvalho. **Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos.**, 2015.
- 41 ATSDR, A. F. T. S. A. D. R. **Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) 2009.**
- 42 USEPA, U. S. E. P. A. R. S. O. O. S. A. T. **Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks for the protection of benthic organisms: PAH mixtures** 2003.
- 43 PERNOT, A. et al. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. **Environmental Pollution**, v. 179, p. 81-87, Aug 2013. ISSN 0269-7491. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000320745800012 >.
- 44 BOSTRÖM, C.-E. et al. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. s3, p. 451-489, 2002. ISSN 0091-6765.
- 45 CONDER. **Cria a Área de Proteção Ambiental do Rio Capivara, no Município de Camaçari, e dá outras providências.** 2219. SALVADOR, C. D. D. D. R. M. D. Camaçari, Bahia, Brazil: Brazil. 2219 1993.
- 46 SALAMA, R. Contaminação: Comunidade de Areias avança na luta contra a Millennium. **Jornal Nossa Metrópole.**, 2012. Disponível em: < <http://www.nossametropole.com.br/noticias-saude/28475-contaminacao-comunidade-de-areias-avanca-na-luta-contr-a-millennium.html> >.
- 47 CAMAÇARI, C. G. D. M. D.

- 48 TAO, Y. et al. Characterization of heavy metals in water and sediments in Taihu Lake, China. **Environ Monit Assess**, v. 184, n. 7, p. 4367-82, Jul 2012. ISSN 1573-2959 (Electronic)
0167-6369 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21863265> >.
- 49 VYSTAVNA, Y.; LE COUSTOMER, P.; HUNEAU, F. Monitoring of trace metals and pharmaceuticals as anthropogenic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters. **Environ Monit Assess**, v. 185, n. 4, p. 3581-601, Apr 2013. ISSN 1573-2959 (Electronic)
0167-6369 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22945803> >.
- 50 KARANDASHEV, V. K. et al. Analysis of high-purity materials by inductively coupled plasma mass spectrometry (Review). **Inorganic Materials**, v. 49, n. 14, p. 1249-1263, 2013. ISSN 0020-1685
1608-3172.
- 51 SOODAN, R. K. et al. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: a tabulated review. **Talanta**, v. 125, p. 405-10, Jul 2014. ISSN 1873-3573 (Electronic)
0039-9140 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24840464> >.
- 52 MEISEL, T.; FELLNER, N.; MOSER, J. A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 7, p. 720, 2003. ISSN 0267-9477
1364-5544.
- 53 CHUN, M.-H. et al. GC/MS combined with chemometrics methods for quality control of *Schizonepeta tenuifolia* Briq: Determination of essential oils. **Microchemical Journal**, v. 97, n. 2, p. 274-281, 2011. ISSN 0026265X.
- 54 ZHAO, Y. et al. Assessment of water quality in Baiyangdian Lake using multivariate statistical techniques. **Procedia Environmental Sciences**, v. 13, p. 1213-1226, 2012. ISSN 18780296.
- 55 ZHAO, J. et al. Multivariate analysis of surface water quality in the Three Gorges area of China and implications for water management. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 9, p. 1460-1471, 2011. ISSN 10010742.
- 56 LIN, Y. C. et al. Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. **Mar Pollut Bull**, v. 76, n. 1-2, p. 266-75, Nov 15 2013. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24054783> >.
- 57 KRISHNA, A. K.; SATYANARAYANAN, M.; GOVIL, P. K. Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: a case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India. **J Hazard Mater**, v. 167, n. 1-3, p. 366-73, Aug 15 2009. ISSN 1873-3336 (Electronic)
0304-3894 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19304387> >.

- 58 ALOMARY, A. Determination of trace metals in drinking water in Irbid City-Northern Jordan. **Environ Monit Assess**, v. 185, n. 2, p. 1969-75, Feb 2013. ISSN 1573-2959 (Electronic)
0167-6369 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22638722> >.
- 59 THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis - (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835-855, May 2002. ISSN 0033-4545. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000176613800005 >.
- 60 CONAMA. Brasília: 23 de setembro de 2005. Resolution N°. 357 2005.
- 61 MEDEIROS, P. R. P.; CAVALCANTE, G. H. S.; MAGALHÃES, E. M. M. Comportamento da turbidez e material em suspensão, em um rio com vazão regularizada por sistema de barragens em cascata: Rio São Francisco (NE, Brasil). **Geochimica Brasiliensis** v. 29, n. 1, p. 35-44, 2015. Disponível em: < http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Produtos/Artigos_periodicos/282_Turbidez-no-RSF-Medeiros-et-al.pdf >.
- 62 ALY, W.; WILLIAMS, I. D.; HUDSON, M. D. Metal contamination in water, sediment and biota from a semi-enclosed coastal area. **Environ Monit Assess**, v. 185, n. 5, p. 3879-95, May 2013. ISSN 1573-2959 (Electronic)
0167-6369 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23014922> >.
- 63 ANDRADE, F. A. A. ANÁLISE DO DESEMPENHO DO PROCESSO DE CALCINAÇÃO DE UMA PLANTA DE TiO₂ COM OS CRITÉRIOS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA. **dissertação de mestrado TECLIM - UFBA**, p. 14, 2007. Disponível em: < http://teclim.ufba.br/site/material_online/publicacoes/pub_art97.pdf >.
- 64 FAGNANI, E. et al. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1618-1628, 2011.
- 65 RUMISHA, C. et al. Trace metals in the giant tiger prawn *Penaeus monodon* and mangrove sediments of the Tanzania coast: Is there a risk to marine fauna and public health? **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 132, p. 77–86, 2016.
- 66 BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- 67 DI TORO, D. M. et al. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. **Environ. Toxicol. Chemosphere**, v. 24, n. 10, p. 2410–2427, 2005.
- 68 ZHUANGA, W. et al. A new index for assessing heavy metal contamination in sediments of the Beijing-Hangzhou Grand Canal (Zaozhuang Segment): A case study. **Ecological Indicators**, v. 69, p. 252–260, 2016.
- 69 VASCONCELOS, F. et al. CARACTERIZAÇÃO DO POTENCIAL DE BIODISPONIBILIDADE DE METAIS (Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) EM SEDIMENTOS DE CORRENTE DO RIO SÃO FRANCISCO. **Geonomos**, v. 18, n. 1, p. 28-32, 2010.

- 70 DITORO, D. M. et al. **Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment.** WATER, U. S. E. P. A. O. O. Washington, DC: EPA – 821/R–91–100, : 22 p. 1991.
- 71 MORSE, J. W.; LUTHER, G. W. Chemical influences on metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta** v. 63, p. 3373-3378, 1999.
- 72 FARIAS, C. O. et al. Trace metal contamination in mangrove sediments, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 6, p. 1194-1206, 2007. ISSN 0103-5053.
- 73 MIGUES, V. H. et al. Accumulation of trace metals in two commercially important shrimp species from Camamu Bay, Northeastern Brazil. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 91, n. 3, p. 292-7, Sep 2013. ISSN 1432-0800 (Electronic) 0007-4861 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23856807> >.
- 74 MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. J. et al. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 96, n. 2-3, p. 171-182, 2008. ISSN 03756742.
- 75 HANSEN, D. J. et al. Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. **Environ. Toxicol. Chem.** , v. 15, p. 2126, 1996.
- 76 OGENDI, G. M. et al. Effects of acid-volatile sulfide on metal bioavailability and toxicity to midge (*Chironomus tentans*) larvae in black shale sediments. . **Environ. Toxicol. Chem.** , v. 26, p. 325–334 2007.
- 77 SILVA, J. B., JR. et al. Bioavailability assessment of toxic metals using the technique "acid-volatile sulfide (AVS)-simultaneously extracted metals (SEM)" in marine sediments collected in Todos os Santos Bay, Brazil. **Environ Monit Assess**, v. 188, n. 10, p. 554, Oct 2015. ISSN 1573-2959 (Electronic) 0167-6369 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27613290> >.
- 78 WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, p. 29-38, 1934.
- 79 HENRI E. GAUDETTE, W. R. F. An Inexpensive Titration Method for the Determination of Organic Carbon in Recent Sediments. **SEPM Journal of Sedimentary Research**, v. Vol. 44, 1974. ISSN 1527-1404.
- 80 QUEROL, X. et al. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Bepazari lignite, central Anatolia, Turkey. **International Journal of Coal Geology**, v. 33, n. 3, p. 255-271, 1997. ISSN 01665162.
- 81 CHEN, H. et al. Contamination characteristics, ecological risk and source identification of trace metals in sediments of the Le'an River (China). **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 125, p. 85-92, Mar 2016. ISSN 1090-2414 (Electronic) 0147-6513 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26685780> >.

- 82 XU, F. et al. Trace metals in the surface sediments of the eastern continental shelf of Hainan Island: Sources and contamination. **Mar Pollut Bull**, v. 99, n. 1-2, p. 276-83, Oct 15 2015. ISSN 1879-3363 (Electronic) 0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26233301> >.
- 83 RUMISHA, C. et al. Trace metals in the giant tiger prawn *Penaeus monodon* and mangrove sediments of the Tanzania coast: Is there a risk to marine fauna and public health? **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 132, p. 77-86, Oct 2016. ISSN 1090-2414 (Electronic) 0147-6513 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27281719> >.
- 84 MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems **Arch. Environ. Contam. Toxicol**, v. 39, p. 20-31, 2000.
- 85 ZHUANG, W. et al. A new index for assessing heavy metal contamination in sediments of the Beijing-Hangzhou Grand Canal (Zaozhuang Segment): A case study. **Ecological Indicators**, v. 69, p. 252-260, 2016. ISSN 1470160X.
- 86 TRAVEN, L. Sources, trends and ecotoxicological risks of PAH pollution in surface sediments from the northern Adriatic Sea (Croatia). **Mar Pollut Bull**, v. 77, n. 1-2, p. 445-50, Dec 15 2013. ISSN 1879-3363 (Electronic) 0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24047639> >.
- 87 KE, L. et al. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong following an oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1-12, p. 339-347, 2002. ISSN 0025326X.
- 88 SERAFIM, A. et al. Evaluation of sediment toxicity in different Portuguese estuaries: Ecological impact of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 30-41, 2013. ISSN 02727714.
- 89 DOMINGUEZ, C. et al. Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from Sundarban mangrove wetland, India. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 59, n. 1, p. 49-61, Jul 2010. ISSN 1432-0703 (Electronic) 0090-4341 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20082069> >.
- 90 BARAKAT, A. O. et al. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. **Mar Pollut Bull**, v. 62, n. 9, p. 1969-78, Sep 2011. ISSN 1879-3363 (Electronic) 0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21764083> >.
- 91 DARILMAZ, E. et al. Spatial variations in polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations at surface sediments from the Cyprus (Eastern Mediterranean): relation to ecological risk assessment. **Mar Pollut Bull**, v. 75, n. 1-2, p. 174-81, Oct 15 2013. ISSN 1879-3363 (Electronic) 0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23948089> >.
- 92 YU, Y. et al. Sediment-porewater partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Lanzhou Reach of Yellow River, China. **J Hazard Mater**, v. 165, n. 1-3, p. 494-500, Jun 15 2009. ISSN 1873-3336 (Electronic) 0304-3894 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19059717> >.

- ⁹³ HE, X. et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. **Mar Pollut Bull**, v. 80, n. 1-2, p. 52-8, Mar 15 2014. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24508044> >.
- ⁹⁴ WANG, C. et al. PAHs distribution in sediments associated with gas hydrate and oil seepage from the Gulf of Mexico. **Mar Pollut Bull**, v. 62, n. 12, p. 2714-23, Dec 2011. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21982427> >.
- ⁹⁵ MARTINS, C. C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history. **Mar Pollut Bull**, v. 63, n. 5-12, p. 452-8, 2011. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21507431> >.
- ⁹⁶ VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. **Mar Pollut Bull**, v. 48, n. 1-2, p. 97-107, Jan 2004. ISSN 0025-326X (Print)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14725880> >.
- ⁹⁷ WAGENER ADE, L. et al. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment. **Mar Pollut Bull**, v. 64, n. 2, p. 284-94, Feb 2012. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22178011> >.
- ⁹⁸ FONSECA, E. M. et al. Study of pollutant distribution in the Guaxindiba Estuarine System--SE Brazil. **Mar Pollut Bull**, v. 82, n. 1-2, p. 45-54, May 15 2014. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24726185> >.
- ⁹⁹ ROCHA, P. S. et al. Changes in toxicity and dioxin-like activity of sediments from the Tiete River (Sao Paulo, Brazil). **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 73, n. 4, p. 550-8, May 2010. ISSN 1090-2414 (Electronic)
0147-6513 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20074803> >.
- ¹⁰⁰ CAVALCANTE, R. M. et al. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371-1377, 2008. ISSN 0100-4042.
- ¹⁰¹ PAIXAO, J. F. et al. Integrated assessment of mangrove sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 74, n. 3, p. 403-15, Mar 2011. ISSN 1090-2414 (Electronic)
0147-6513 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21074854> >.
- ¹⁰² WAGENER ADE, L. et al. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Mar Pollut Bull**, v. 62, n. 8, p. 1877-82, Aug 2011. ISSN 1879-3363 (Electronic)
0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21722925> >.

- 103 PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZALEZ-MAZO, E.; LARA-MARTIN, P. A. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. **J Chromatogr A**, v. 1429, p. 107-18, Jan 15 2016. ISSN 1873-3778 (Electronic)
0021-9673 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26747688> >.
- 104 SUBEDI, B. et al. Selective pressurized liquid extraction as a sample-preparation technique for persistent organic pollutants and contaminants of emerging concern. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 68, p. 119-132, 2015.
- 105 BERNARD, B. B.; BERNARD, H. **Determination of TC, TOC, and TIC in Sediments**. Texas
TDI-Brooks International/B&B Laboratories Inc, 1998. 77845
- 106 CHAMORRO, S. et al. Chemical characterization of organic microcontaminant sources and biological effects in riverine sediments impacted by urban sewage and pulp mill discharges. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 611-9, Jan 2013. ISSN 1879-1298 (Electronic)
0045-6535 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23021614> >.
- 107 IARC, I. A. F. R. O. C.-. **Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposures in the Glass Manufacturing Industry**. 58: 444 p. 1993.
- 108 YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002. ISSN 01466380.
- 109 LONG, E. R.; MORGAN, L. G. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program**. ADMINISTRATION, U. N. O. A. A. Seattle, Washington: Washington
1: 233 p. 1990.
- 110 LONG, E. R.; MORGAN, L. G. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program**. US National Oceanic and Atmospheric Administration. ADMINISTRATION, N. O. A. A. Washington: 233 p. 1991.
- 111 LONG, E. R. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995. ISSN 0364-152X
1432-1009.
- 112 MACDONALD, D. D. et al. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, n. 4, p. 253-278, Aug 1996. ISSN 0963-9292. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996VH03600004 >.
- 113 LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G.; MACDONALD, D. D. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. **Environ Sci Technol**, v. 40, n. 6, p. 1726-36, Mar 15 2006. ISSN 0013-936X (Print)
0013-936X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16570590> >.

- ¹¹⁴ CARDELLICCHIO, N. et al. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). **Mar Pollut Bull**, v. 55, n. 10-12, p. 451-8, 2007. ISSN 0025-326X (Print) 0025-326X (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17936311> >.
- ¹¹⁵ US EPA, E. P. A. **Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter**. EPA-454/R-98/014,. Unidet States 1998.
- ¹¹⁶ CONAMA. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional**. Brazilian National Environment Council Resolution Brasília, Brazil: Brazil. 454: 63-83 p. 2012.
- ¹¹⁷ MARTIN, J.M.; MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, Amsterdam, v.7, p.173-206, 1979.
- ¹¹⁸ PACHECO, A. A. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia hidrográfica do rio doce por metais pesados e sua relação com o fundo geoquímico natural. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, MG, 2015, 184f.